

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-327648

(P2000-327648A)

(43)公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int.Cl.⁷
 C 07 C 245/12
 311/51
 C 07 D 215/42
 307/66
 311/18

識別記号

F I
 C 07 C 245/12
 311/51
 C 07 D 215/42
 307/66
 311/18

テ-マ-⁷ (参考)
 2 H 0 2 5
 4 C 0 3 1
 4 C 0 6 2
 4 C 0 6 5
 4 H 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全31頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平11-135493

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成11年5月17日 (1999.5.17)

(72)発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に統く

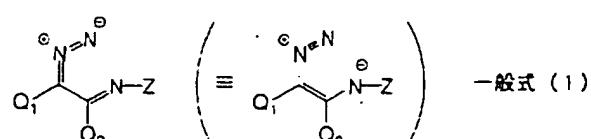
(54)【発明の名称】 ジアゾ化合物

(57)【要約】

【課題】 ポジ型平版印刷用材料、特にヒートモード記録用の平版印刷用材料用の材料として有用なジアゾ化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるジアゾ化合物。

【化1】

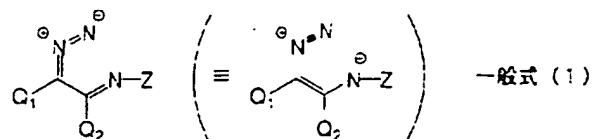


〔一般式(1)中、ZはPh-NH-Zの解離性HのpK_aが14以下となる有機基を示し、Q¹及びQ²は有機

基を示し、Q¹及びQ²が連結して脂肪環又は芳香環を形成してもよい。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるジアゾ化合物。



物。

【化1】

一般式(1)

【一般式(1)中、Zは $\text{Ph}-\text{NH}-\text{Z}$ の解離性Hの pK_a が14以下となる有機基を示し、 Q^1 及び Q^2 は有機基を示し、 Q^1 及び Q^2 が連結して脂肪環又は芳香環を形成してもよい。】

【請求項2】 前記一般式(1)中の有機基Zが、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 又は $-\text{COR}^2$ (R^1 は炭化水素基を表し、 R^2 は電子吸引性置換基を有する炭化水素基を表す。)である請求項1に記載のジアゾ化合物。

【請求項3】 前記一般式(1)中の炭化水素基 R^2 が、ハロゲン原子、置換スルホニル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択されるいずれかの電子吸引性置換基を有する請求項2に記載のジアゾ化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なジアゾ化合物に関する。

【0002】

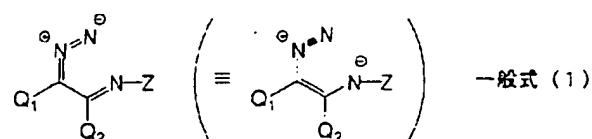
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザ(以下、「赤外線レーザ」という場合がある。)は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い画像記録材料に使用する材料、特にヒートモードレーザ用の画像記録材料に使用できる材料への要望が近年高まっている。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明のジアゾ化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

【0004】

【化2】



【0005】 一般式(1)中、Zは $\text{Ph}-\text{NH}-\text{Z}$ の解離性Hの pK_a が14以下となる有機基を示し、 Q^1 及び Q^2 は有機基を示し、 Q^1 及び Q^2 が連結して脂肪環又は芳香環を形成してもよい。】

ここで、有機基Zが $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 又は $-\text{COR}^2$ (R^1 は炭化水素基を表し、 R^2 は電子吸引性置換基を有する炭化水素基を表す。)であることが好ましく、炭化水素基 R^2 が、ハロゲン原子、置換スルホニル基、ニトロ基、シ

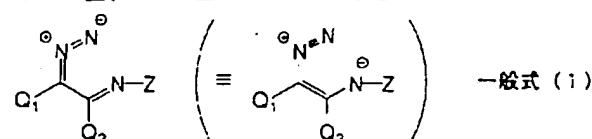
アノ基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基からなる群から選択されるいずれかの電子吸引性置換基を有することがより好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のジアゾ化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

【0007】

【化3】



【0008】 一般式(1)中、Zは、 $\text{Ph}-\text{NH}_2$ のアミノ基を該Zで置換した化合物 $\text{Ph}-\text{NH}-\text{Z}$ の解離性Hの pK_a が14以下となるように選択された有機基を表す。有機基Zは、この条件を満たすものであれば特に制限はないが、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 及び $-\text{COR}^2$ (R^1 は炭化水素基を表し、 R^2 は電子吸引性置換基を有する炭化水素基を表す。)が特に好ましい。

【0009】 有機基 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ の炭化水素基 R^1 は、置

換基を有していてもよく、不飽和結合を含んでいてよい。このような炭化水素基としては、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基が挙げられる。

【0010】 アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基をあげることができ、その具体例としては、メチル基、エチ

ル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシリ
基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウ
ンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル
基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、
イソブチル基、S-ブチル基、T-ブチル基、イソベン
チル基、ネオベンチル基、1-メチルブチル基、イソヘ
キシリ基、2-エチルヘキシリ基、2-メチルヘキシリ
基、シクロヘキシリ基、シクロベンチル基、2-ノルボ
ルニル基をあげることができる。これらの中では、炭素
原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12
までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環
状のアルキル基がより好ましい。

【0011】置換アルキル基は置換基とアルキレン基と
の結合により構成され、置換基としては、水素を除く一
価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハ
ロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキ
シ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカブト基、
アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、
アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、
N、N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、
N、N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリ
ールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ
基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリール
カルバモイルオキシ基、N、N-ジアルキルカルバモ
イルオキシ基、N、N-ジアリールカルバモイルオキシ
基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ
基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ア
シルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミ
ノ基、N-アリールアシルアミノ基。

【0012】ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、
N'、N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウ
レイド基、N'、N'-ジアリールウレイド基、N'-
アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウ
レイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル
-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリ
ルウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アルキ
ルウレイド基、N'、N'-ジアルキル-N-アリールウ
レイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、
N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'、N'
-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキ
ル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-ア
ルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、ア
ルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニル
アミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルア
ミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルア
ミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルア
ミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共
役塩基基(以下、カルボキシラートと称す)、アルコキ

シカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモ
イル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアル
キルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、
N、N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N
-アリールカルバモイル基。

【0013】アルキルスルフィニル基、アリールスルフ
ニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル
基、スルホ基(-SO₃H)及びその共役塩基基(以
下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、
アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-
アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルス
ルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、
N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキ
ル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル
基、N-アルキルスルファモイル基、N、N-ジアルキ
ルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、
N、N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキ
ル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモ
イル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルス
ルファモイル基(-SO₃NHSO₂(alky1))及
びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモ
イル基(-SO₃NHSO₂(ally1))及びその共
役塩基基。

【0014】N-アルキルスルホニルカルバモイル基、
(-CONHSO₂(alky1))及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基(-CON
HSO₂(ally1))及びその共役塩基基、アルコ
キシシリル基(-Si(Oalky1)₃)、アリーロ
キシシリル基(-Si(Oally1)₃)、ヒドロキ
シシリル基(-Si(OH)₃)及びその共役塩基基、
ホスホノ基(-PO₃H₂)及びその共役塩基基(以下、
ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基(-PO
₃(alky)₂)、ジアリールホスホノ基(-PO
₃(ary1)₂)、アルキルアリールホスホノ基(-P
O₂(alky1)(ary1)、モノアルキルホスホ
ノ基(-PO₃H(alky1))及びその共役塩基基
(以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリール
ホスホノ基(-PO₃H(ary1))及びその共役塩
基基(以後、アリールホスホナト基と称す)。

【0015】ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)及びそ
の共役塩基基(以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジ
アルキルホスホノオキシ基(-OPO₃(alky
1)₂)、ジアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(a
ry1)₂)、アルキルアリールホスホノオキシ基(-
OPO₃(alky1)(ary1))、モノアルキル
ホスホノオキシ基(-OPO₃H(alky1))及び
その共役塩基基(以後、アルキルホスホナトオキシ基と
称す)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO₃H
(ary1))及びその共役塩基基(以後、アリールホ
スホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリ

ール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。
 【0016】これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などをあげることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-ブロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0017】上記置換基の中でも、ハロゲン原子、ニトロ基、及び置換カルボニル基等の電子吸引性置換基が好ましい。

【0018】アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものをあげることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブチニル基、フルオレニル基、をあげることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

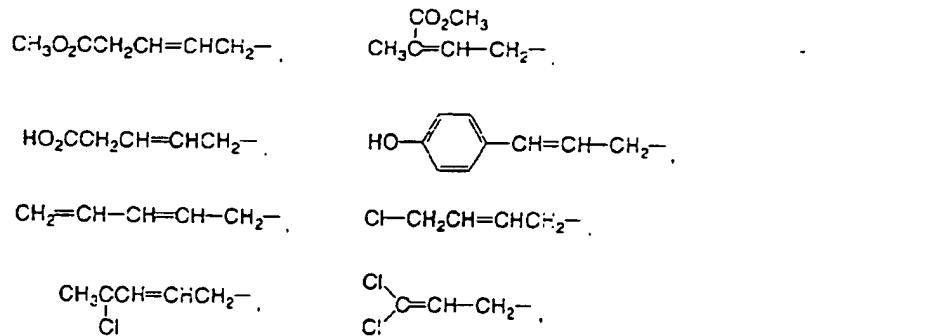
【0019】置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものをあげることができる。これらの、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、

メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N、N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N、N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-ブロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-ブロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等をあげることができる。

【0020】アルケニル基としては、ビニル基、1-ブロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等を挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられる。好ましい置換アルケニル基の例を以下に例示する。

【0021】

【化4】



【0022】アルキニル基としては、エチニル基、1-アプロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等を挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられる。

【0023】有機基-COR²の電子吸引性置換基を有する炭化水素基R²は、置換基を有していてもよく、不飽和結合を含んでいてもよい。炭化水素基としては、炭化水素基R¹と同様のアルキル基、アリール基、アルケニル基、及びアルキニル基が挙げられ、電子吸引性置換基として、ハロゲン原子、置換スルホニル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基、及びヒドロキシ基を有するものが好ましい。

【0024】一般式(1)中、Q¹及びQ²は有機基を表し、Q¹及びQ²は互いに同一でもよく、異なっていてもよい。また、Q¹及びQ²が互いに結合して環を形成しても良い。有機基Q¹、Q²としては、炭化水素基、ヘ

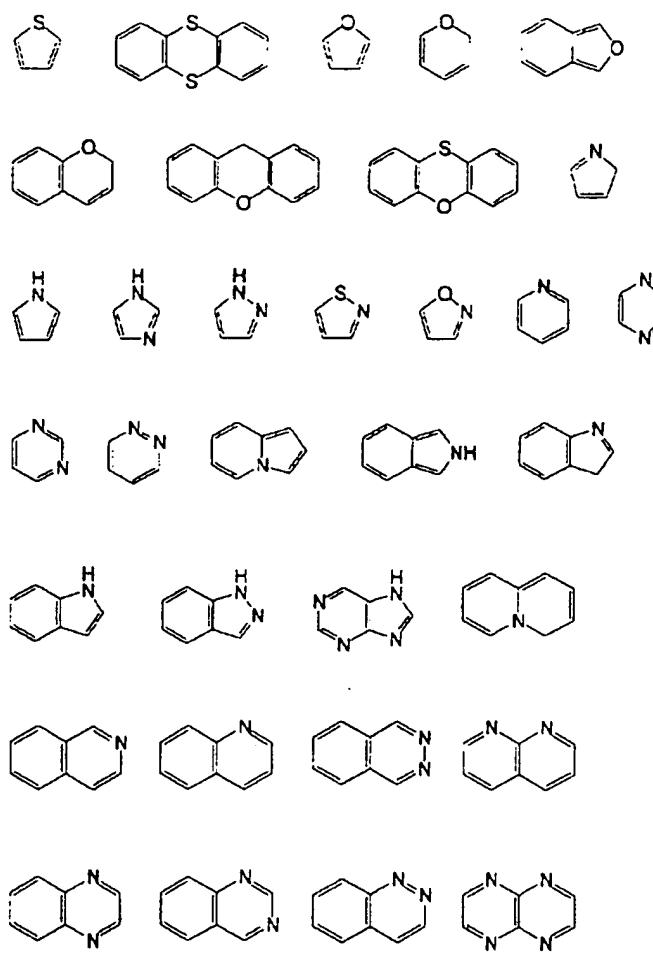
テロ環基、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、置換ホスホノ基、置換ホスホナト基、置換ホスホリ基、シアノ基が挙げられる。

【0025】Q¹及びQ²を表す炭化水素基は、置換基を有していてもよく、不飽和結合を含んでいてもよい。Q¹及びQ²を表す炭化水素基としては、炭化水素基R¹と同様のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基が挙げられる。

【0026】ヘテロ環基とは、ヘテロ環上の水素を1つ除した一価の基及びこの一価の基からさらに水素を1つ除し、上述の置換アルキル基における置換基が結合してできた一価の基(置換ヘテロ環基)である。Q¹及びQ²を表すヘテロ環としては、下記のヘテロ環基が好ましい。

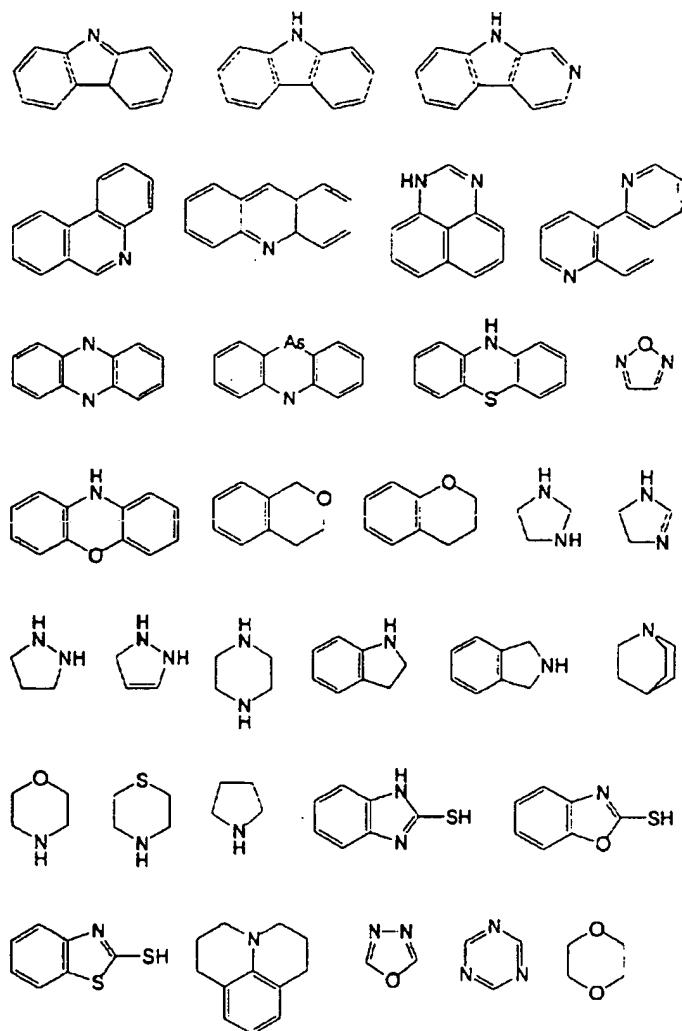
【0027】

【化5】



【0028】

【化6】



【0029】 Q^1 及び Q^2 を表す置換オキシ基 (R^5O^-) としては、 R^5 が水素を除く一価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 N -アルキルカルバモイルオキシ基、 N -アリールカルバモイルオキシ基、 N - N -ジアルキルカルバモイルオキシ基、 N - N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基をあげる事ができる。これらにおけるアルキル基、ならびにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをおける事ができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基 (R^6CO^-) としては、 R^6 が、前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基ならびに置換アリール基のものをあげることができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基、がより好ましい。好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エト

キシ基、プロビルオキシ基、イソプロビルオキシ基、ブチルオキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエトキシ基、モルホリノブロビルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルボニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ等が挙げられる。

【0030】Q¹及びQ²を表す置換チオ基 (R⁷S-) としては、R⁷が水素を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリ

一ルジチオ基、アシルチオ基をあげることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものあげることができ、アシルチオ基におけるアシル基 (R^3CO-) の R^3 は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、ならびにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0031】Q¹及びQ²を表す置換アミノ基 (R⁶ NH - , (R⁹) (R¹⁰) N -) としては、R⁶、R⁹、R¹⁰が水素を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものあげることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基 (R⁶ CO -) のR⁶は前述のとおりである。これら之内、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノホリノ基、ビペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0032】Q¹及びQ²を表す置換カルボニル基：R¹—CO—)としては、R¹が一価の非金属原子團のものを使用できる。置換カルボニル基の好みい例としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N—アルキルカルバモイル基、N、N—ジアルキルカルバモイル基、N—アリールカルバモイル基、N、N—ジアリールカルバモイル基、N—アルキル—N—アリールカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをおあげができる。これらの内、より好みい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N—アリールカルバモイル基、N、N—ジアルキルカルバモイル基、N—アリールカルバモイル基、が挙げられ、更により好みいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基ならびにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好みい置換基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、N—メチルカルバモイル基、N—フェニルカルバモイル基、N、N—ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0033】Q¹ 及び Q² を表す置換スルフィニル基 (R¹²-SO-) としては、R¹² が一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキニルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N、N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N、N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをあげることができる。これらの内、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0034】Q¹及びQ²を表す置換スルホニル基（R¹³–SO₂–）としては、R¹³が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基をあげることができ。これらにおけるアルキル基、アリール基としては、前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびにアリール基、置換アリール基として示したものをおあげができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基

等が挙げられる。

【0035】置換ホスホノ基とは、ホスホノ基上の水酸基の一つもしくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、Q¹及びQ²を表す置換ホスホノ基の好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、ならびにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0036】置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基($-PO_3H(a!ky!)$)、モノアリールホスホノ基($-PO_3H(aryl)$)の共役塩基をあげることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類(アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類、等)、ならびに金属イオン(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等)が挙げられる。

【0037】Q¹及びQ²を表す置換ホスホリル基として

は、ジフェニルホスホリル基が挙げられる。

【0038】以上に例示した置換基の中でも、Q¹及びQ²を表す有機基としては、炭化水素基、置換カルボニル基、置換ホスホリル基が好ましく、炭化水素基はヘテロ原子を含んでいることが好ましい。

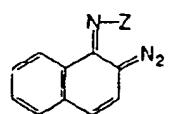
【0039】また、有機基Q¹及びQ²が互いに結合して脂肪族環または芳香族環を形成していることが好ましく、共役安定化の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環等の芳香環を形成していることがより好ましい。また、環は更に置換基を有していても良く、置換基としては、前述の置換アルキル基上の置換基として例示したものをあげることができる。また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)で置換されていても良い。また更に、脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していても良い。

【0040】また、有機基Q¹、Q²は、さらに一般式(1)の残基で置換されていてもよい。

【0041】一般式(1)で表されるジアゾ化合物の具体例を以下に示す。

【0042】

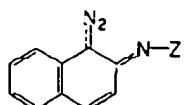
【表1】



化合物No.	Z	化合物No.	Z
A-1		A-15	
A-2		A-16	
A-3		A-17	
A-4		A-18	
A-5		A-19	
A-6		A-20	
A-7		A-21	
A-8		A-22	
A-9			
A-10			
A-11			
A-12			
A-13			
A-14			

【0043】

【表2】

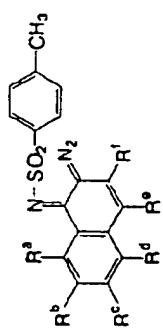


化合物No.	Z
B-1	
B-2	
B-3	
B-4	
B-5	
B-6	
B-7	
B-8	
B-9	
B-10	
B-11	
B-12	
B-13	
B-14	

化合物No.	Z
B-15	
B-16	
B-17	
B-18	
B-19	
B-20	
B-21	
B-22	

【0044】

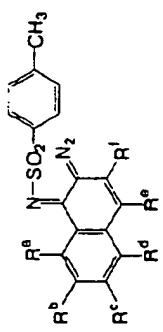
【表3】



化合物No.	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g
C-1	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	H	H	H
C-2	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H
C-3	H	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H
C-4	H	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -C ₁₀ H ₇	H	H	H
C-5	H	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -OCH ₃	H	H	H
C-6	H	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H
C-7	H	H	H	-SO ₃ C ₆ H _{17(n)}	H	H	H

〔0045〕

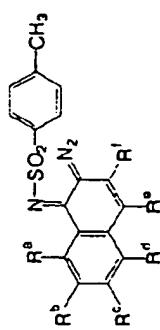
【表4】



化合物No.	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f
C-8	H	H	H	H		H
C-9	H	H	H	H		H
C-10	H	Cl	H	H	H	H
C-11	H	H	H	H		H
C-12	-COCH ₃	H	H	H	H	H
C-13		H	H	-NO ₂	H	H
C-14	H	H	H	H		H
C-15	H	H	H	H		H
C-16	H	H	H	H		H

【0046】

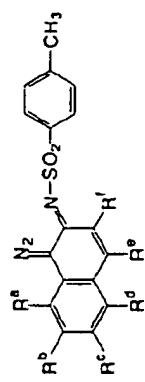
【表5】



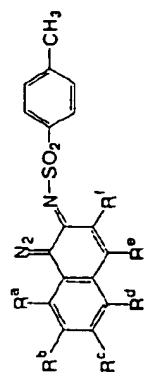
化合物No.	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g
C-17	H	H	H			H	
C-18	H	H	H			H	
C-19						H	
C-20						H	
C-21	Br					H	

【0047】

【表6】



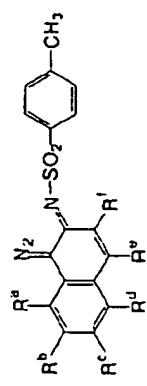
化合物No	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f	R'
D-1	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$	H		H	H	H
D-2	H	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	H	H	H	H
D-3	H	H	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	H	H	H
D-4	H	H	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$	H	H	H
D-5	H	H	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{Ph}$	H	H	H
D-6	H	H	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}$	H	H	H
D-7	H	H	H	$-\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_{17}(n)$	H	H	H



化合物No.	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R'	R'
D-8	H	H	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H
D-9	H	H	H	H	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H
D-10	H	Cl	H	H	H	H	H
D-11	H	H	H	H	H	-SC ₁₂ H ₂₅ (n)	H
D-12	-COCH ₃	H	H	H	H	H	H
D-13	-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	-NO ₂	H	H
D-14	H	H	H	H	H	-CO-C ₆ H ₄ -CH ₃	H
D-15	H	H	H	H	H	-SO ₂ N ₂ -C ₆ H ₁₃ (n)	H
D-16	H	H	H	H	H	-CONH-C ₆ H ₄ -CH ₃	H

【0049】

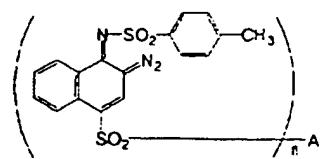
【表8】



化合物No.	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f	R'
D-17	H	H	H			Br	H
D-18	H	H			H		
D-19	H	H			H		
D-20	H	H	H		H		
D-21	Br	H	H				H

【0050】

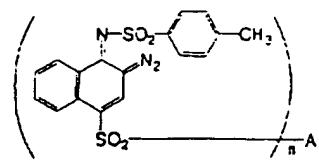
【表9】



	η	A
E-1	2	$-O-C_6H_4-O-$
E-2	2	$-O-C_6H_4-C(CH_3)(C_6H_4-O)-O-$
E-3	2	$-O-C_6H_4-S-C_6H_4-O-$
E-4	2	$-O-C_6H_4-S(=O)(=O)-C_6H_4-O-$
E-5	2	$-O-C_6H_4-C(CH_3)(C_6H_4-O)-C(CH_3)(C_6H_4-O)-O-$
E-6	2	$-O-C_6H_4-C_6H_5-O-$
E-7	2	$-O-C_6H_4-S-\sim\sim-S-C_6H_4-O-$
E-8	2	$-O-C_6H_4-CO_2-\sim\sim-O-CO-C_6H_4-O-$
E-9	2	$-O-C_6H_4-CONH-\sim\sim-NHCO-C_6H_4-O-$
E-10	2	$-O-C_6H_4-NHCO-\sim\sim-COCONH-C_6H_4-O-$

[0051]

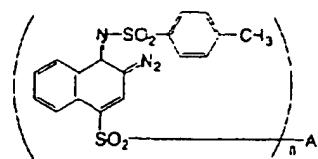
【表10】



	<i>n</i>	A
E-11	2	
E-12	2	
E-13	2	
E-14	3	
E-15	3	
E-16	3	

【0052】

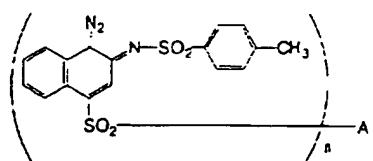
【表11】

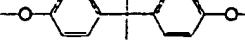
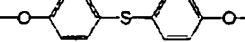
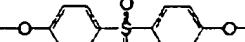
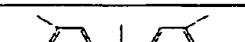
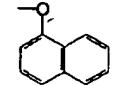
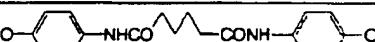


	<i>n</i>	A
E-17	4	
E-18	6	
E-19	$1 \leq n = 2m$ (部分的に置換も可)	
E-20	$1 \leq n = m$ (部分的に置換も可)	

【0053】

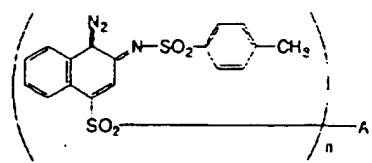
【表12】



	n	A
F-1	2	-O--O-
F-2	2	-O-  -O-
F-3	2	-O-  -O-
F-4	2	-O-  -O-
F-5	2	-O-  -O-
F-6	2	-O-  -O-
F-7	2	-O-  -O-
F-8	2	-O-  -O-
F-9	2	-O-  -O-
F-10	2	-O-  -O-

【0054】

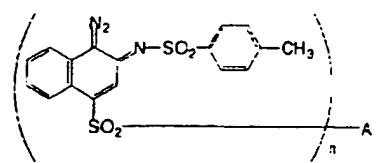
【表13】



	n	A
F-11	2	-O-phenyl-CO-NH-phenyl-NHCO-phenyl-O-
F-12	2	-O-phenyl-NHCO-phenyl-CO-NH-phenyl-O-
F-13	2	-O-W-W-O-
F-14	3	-C-phenyl-O-
F-15	3	-O-phenyl-C(phenyl)-O-
F-16	3	-O-phenyl-C(phenyl)-C(phenyl)-O-

【0055】

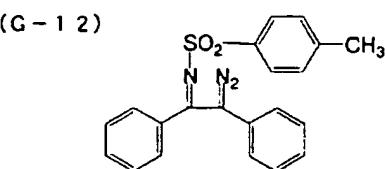
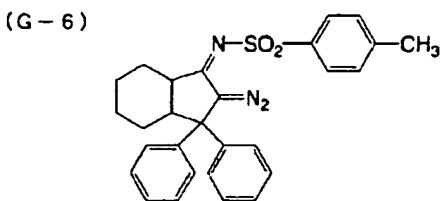
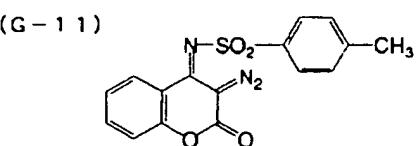
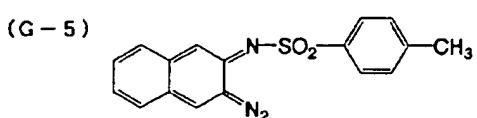
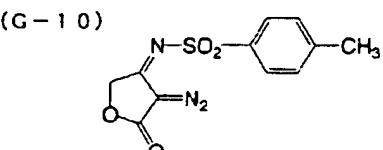
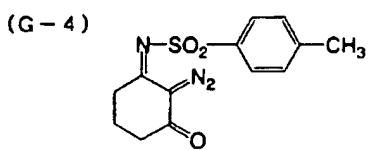
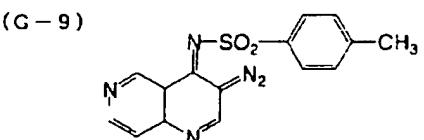
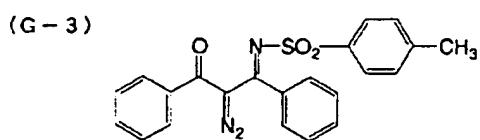
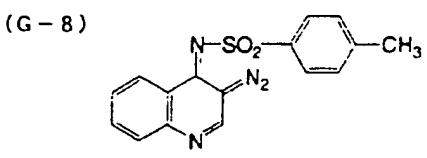
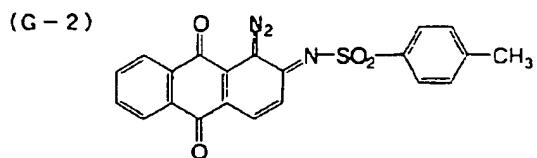
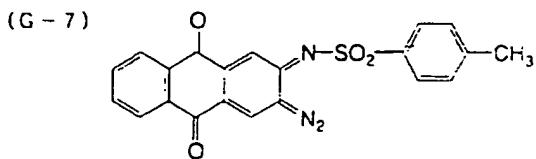
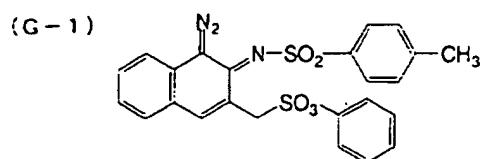
【表14】



	<i>n</i>	A
F-17	4	
F-18	6	
F-19	$1 \leq n = 2m$ (部分的に置換也可)	
F-20	$1 \leq n = m$ (部分的に置換也可)	

【0056】

【化7】

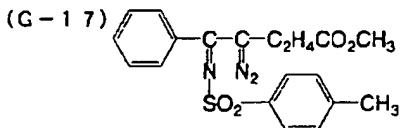
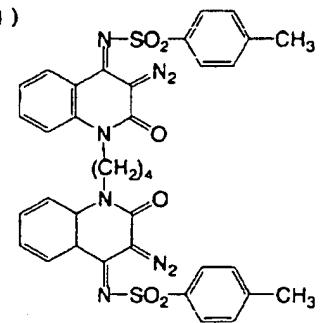
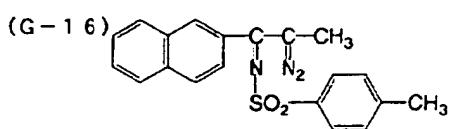
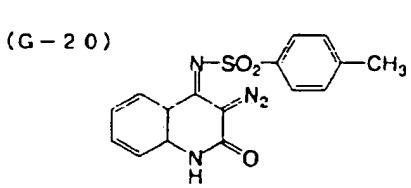
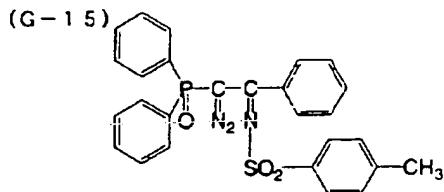
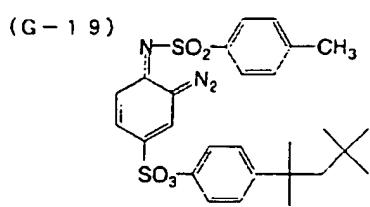
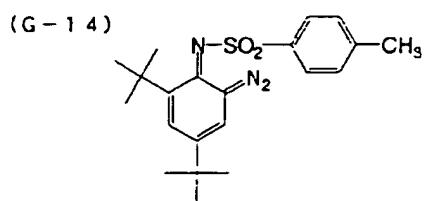
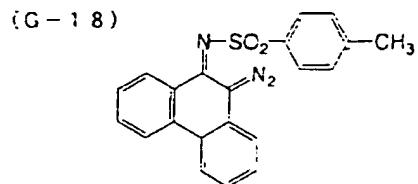
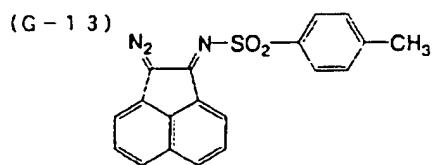


〔0057〕

【化S】

[0058]

〔化9〕



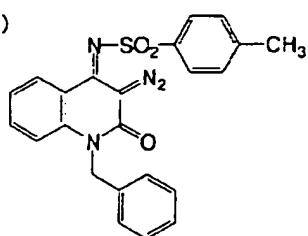
{0059}

〔化10〕

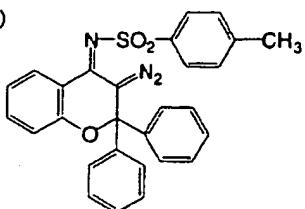
[0060]

〔化11〕

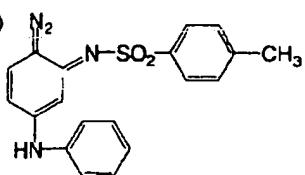
(G-22)



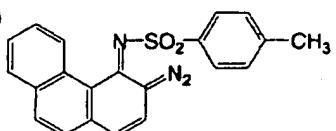
(G-23)



(G-24)



(G-25)



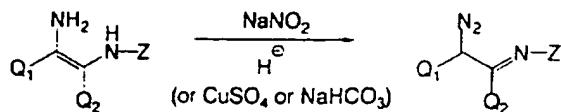
(G-26)



【0061】これらのジアゾ化合物の一般的な合成を以下スキームで示す。

【0062】

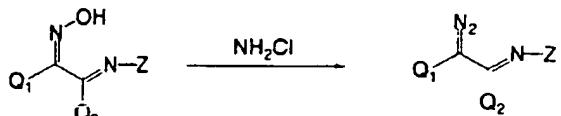
【化12】



(スキーム1) 対応するアミンのジアゾ化を経由する方法

【0063】

【化13】



(スキーム2) 対応するオキシムのForster反応による方法

【0064】

【化14】

(スキーム3) 対応するケトンのBamford-Stevens反応による方法

【0065】この中で最も一般的で汎用性があるのはスキーム1の方法である。以上的方法は「The Chemistry of functional groups - The Chemistry of diazonium and diazo groups PART 1 and PART 2」SAUL PATAI著、JOHN WILEY & SONS発行1978年の専門書の中の特に14、15、17章に詳細に記載されてい

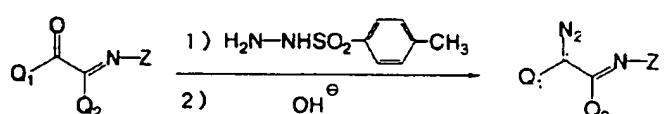
る。本発明のジアゾ化合物はポジ型平版印刷用材料に使用することができ、特に水分の少ないヒートモード記録用のポジ型平版印刷用材料に適している。

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には何ら制限されるものではない。

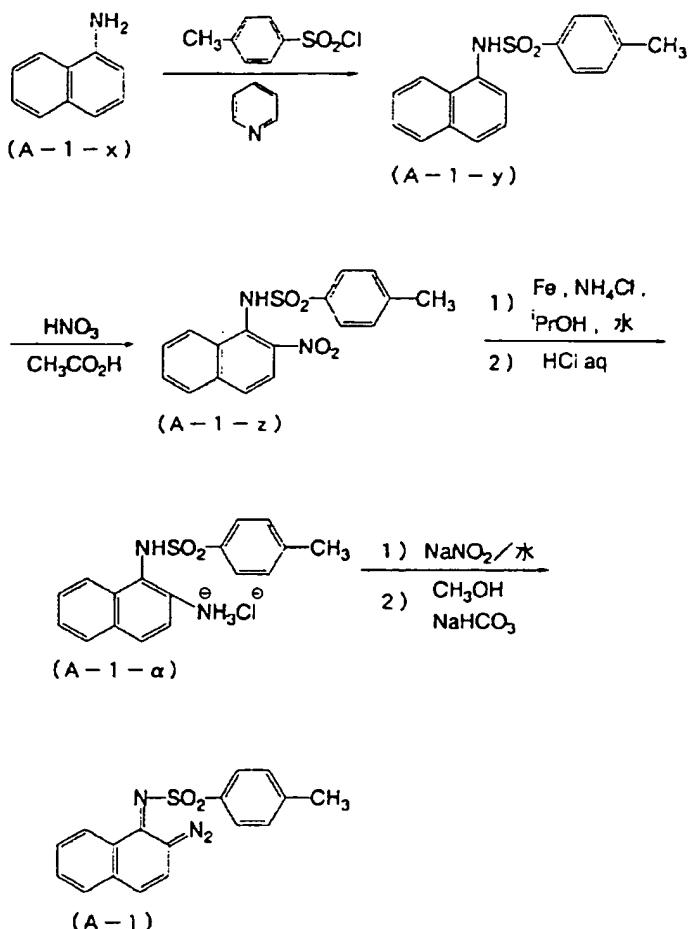
【0066】<実施例1 化合物A-1の合成>下記の合成スキームに従い、化合物A-1を合成した。

【0067】

【化15】



(合成スキーム)



【0068】500m lのナスフラスコに、p-トシリクロライド(0.1モル)、ビリジン(100m l)を入れ、 α -ナフチルアミンA-1-x(0.1モル)を加え搅拌した。 α -ナフチルアミンA-1-xの添加により反応混合物は赤色に変化し、添加から30分後に発熱が見られた。この反応混合物を放冷すると、結晶が析出し、反応混合物の色がオレンジ色に変化した。2時間搅拌した後、反応混合物に水300m lを加え、搅拌下でHCl aqをpH<5となるまで加えてpH調整を行い、結晶を十分に析出させた。析出した結晶をろ過により取り出し、HCl aqで洗浄後、メタノール500m lで再結晶して、A-1-yが23g得られた。A-1-yの構造はNMR等により確認した。

【0069】次に、500m lの三つ口フラスコに、A-1-y(0.07モル)、酢酸(100m l)を入れ、70%HNO₃ aq(0.07モル)を滴下すると、反応混合物が黄色化した。室温で1日放置後、水(300m l)、HCl(10m l)を加えて搅拌すると結晶が析出した。析出した結晶を沪取し、得られた粗結晶を酢酸で再結晶し、さらにメタノールで再結晶化して、A-1-zが1g得られた。A-1-zの構造はNMR等により確認した。

【0070】次に、100m lの三つ口フラスコに、還元Fe(0.012モル)、NH₄Cl(0.001モル)、水(0.5m l)を入れ、90°Cで搅拌した。ここへA-1-z(0.002モル)をイソプロピルアルコール(30m l)に溶かしたもの滴下し、2時間搅拌した後、反応混合物をセライトを使用して沪過した。得られた沪液にHCl aq(2m l)を加えて減圧下で濃縮することにより、A-1- α の白色粉末が0.69g得られた。A-1- α の構造はNMR等により確認した。

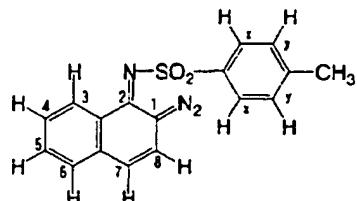
【0071】次に、100m lのビーカーに、A-1- α (0.002モル)、メタノール(30m l)を入れ、水浴下でNaNO₂(0.0025モル)を水(3m l)に溶解したもの加えると赤色沈殿が生成した(このときのpHは4である)。1時間搅拌後、NaHCO₃ aqを加えてpHを8とすると、黄色沈殿が生成した。沈殿物をろ過により取り出し、乾燥して、目的物であるジアゾ化合物A-1が0.6g得られた。NMR等により構造を確認した。ジアゾ化合物A-1の同定データを以下に記載する。

【0072】¹H NMR(CDCl₃, 300MHz): δ 2.40 ppm(s, 3H, CH₃), 7.30 ppm

m (d, 2H, $J = 11.0\text{ Hz}$, ArH (x)), 7.33 ppm (m, 1H, ArH (4)), 7.44 ppm (m, 1H, ArH (5)), 7.68 ppm (m, 3H, ArH (3), ArH (6), ArH (7)), 7.78 ppm (d, 2H, $J = 11.0\text{ Hz}$, ArH (x)), 8.62 ppm (d, 1H, $J = 8.7\text{ Hz}$, ArH (8))

【0073】

【化16】



(合成スキーム)

【0074】IRスペクトル (KBr透過法) : ν (C = N⁺ = N⁺) = 2120 cm⁻¹

UVスペクトル (CHCl₃溶液) : λ_{max} = 421 nm

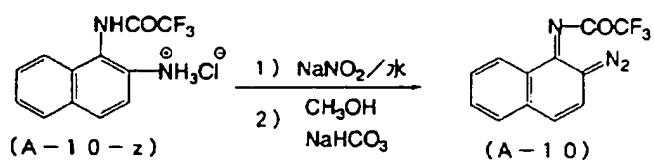
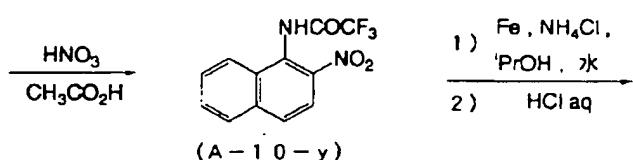
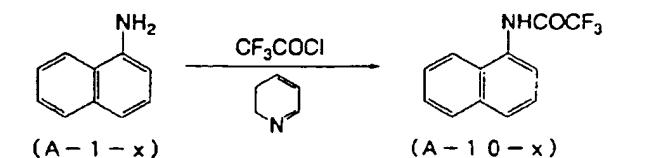
融点 (分解点) : 158°C

化合物Ph-NH-Zの解離性HのpK_aは、1.2~1.3である。

【0075】<実施例2 化合物A-10の合成>下記の合成スキームに従い、化合物A-10を合成した。

【0076】

【化17】



【0077】500mlのナスフラスコに、トリフルオロ酢酸クロライド (0.1モル)、ビリジン (100ml)を入れ、 α -ナフチルアミンA-1-x (0.1モル)を加え搅拌した。2時間搅拌した後、反応混合物に水300mlを加え、搅拌下でHCl aqをpHくうとなるまで加えてpH調整を行い、結晶を十分に析出させた。析出した結晶をろ過により取り出し、HCl aqを洗净後、メタノールで再結晶してA-10-xが1.7g得られた。A-10-xの構造はNMR等により確認した。

【0078】次に、500mlの三つ口フラスコに、A-10-x (0.07モル)、酢酸 (100ml)を入れ、70%HNO₃ aq (0.07モル)を滴下した。反応混合物を室温で1日放置後、水 (300ml)、H

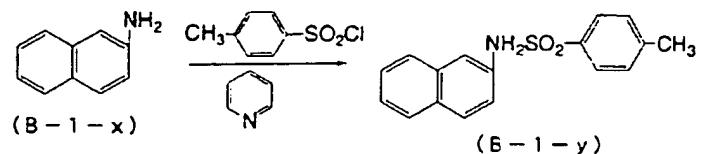
Cl (10ml)を加えて搅拌すると結晶が析出した。析出した結晶を涙取し、得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン = 25/75)で分離し、減圧下で濃縮することによりA-10-yが1.9g得られた。A-10-yの構造はNMR等により確認した。

【0079】次に、300mlの三つ口フラスコに、還元Fe (0.04モル)、NH₄Cl (0.004モル)、水 (2ml)を入れ、90°Cで搅拌した。ここへA-10-y (0.008モル)をイソプロピルアルコール (100ml)に溶かしたものを滴下し、2時間搅拌した後、反応混合物をセライトを使用してろ過した。得られたろ液にHCl aq (8ml)を加えて減圧下で濃縮することにより、A-10-zの白色粉末が2.1

g得られた。A-10-zの構造はNMR等により確認した。

【0080】次に、100mlのビーカーに、A-10-z(0.002モル)、メタノール(30ml)を入れ、氷浴下でNaNO₂(0.0025モル)を水(3ml)に溶解したものを加えた。1時間攪拌した後、NaHCO₃aqを加えてpHを9とすることにより黄色沈殿が生成した。沈殿物をろ過により取り出し、乾燥し

(合盛スキーム)

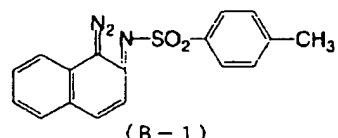
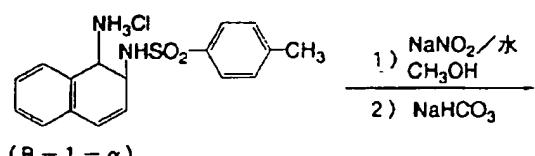
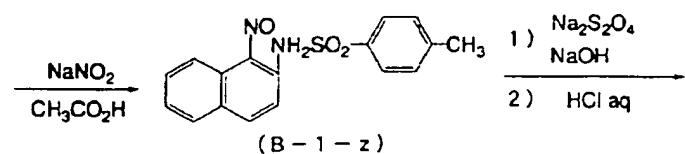


て、目的物であるジアゾ化合物A-10が0.5 g得られた。化合物Ph-NH-Zの解離性HのpK_aは、1.3~1.4である。

【0081】<実施例3、化合物B-1の合成>下記の合成スキームに従い、化合物B-1を合成した。

(0082)

【化 18】



【0083】500mIのナスフラスコに、p-トルエンスルホニルクロライド(0.1モル)、ピリジン(100mI)を入れ、 β -ナフチルアミンB-1-x(0.1モル)を加え攪拌した。2時間攪拌した後、反応混合物に水300mIを加え、攪拌下でHCl aqをpH<5となるまで加えてpH調整を行い、結晶を十分に析出させた。析出した結晶をろ過により取り出し、HCl aqで洗浄した後、メタノールで再結晶して、B-1-yが18g得られた。B-1-yの構造はNMR等により確認した。

【0084】次に、500mlのビーカーに、B-1-
y (0.05モル)、酢酸 (100ml)を入れ、Na
NO₂ (0.06モル)を加えた。3時間攪拌した後、
水300mlを加えて結晶を析出させた。析出した結晶
をろ過により取り出し、メタノールで再結晶して、B-1-

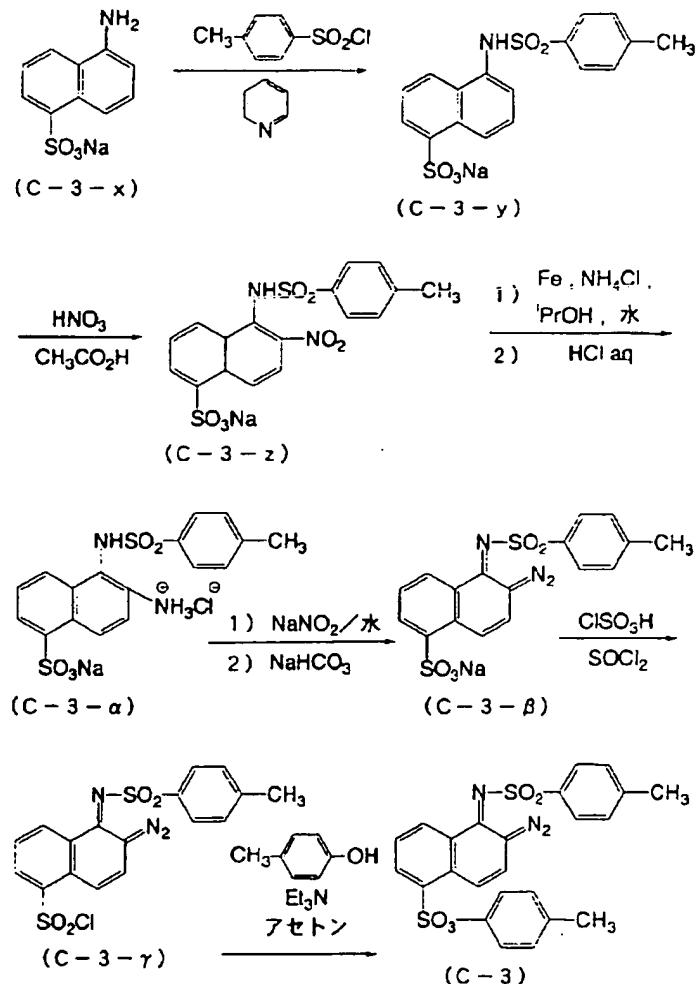
1-z が 8 g 得られた。B-1-z の構造は NMR 等により確認した。

【0085】次に、500mlのビーカーに、B-1- α (0.02モル)、NaOH (0.04モル)、水 (200ml)を入れて攪拌した。反応混合物に、Na₂S₂O₃ (0.04モル)を添加し、3時間攪拌した後、析出した結晶をろ過により取り出した。得られた粗結晶を水で洗浄後アセトンに溶解し、HCl aq (3ml)を加えると再び結晶が析出した。さらに酢酸エチルを加えて、結晶を十分に析出させた。析出した結晶をろ過により取り出し、酢酸エチルで洗浄して、B-1- α が6g得られた。B-1- α の構造はNMR等により確認した。

〔0086〕次に、100mlのビーカーに、B-1- α (0.002モル) メタノール (30ml)を入れ、

冰浴下でNaNO₂ (0.0025モル) を水 (3ml) に溶解したものを加えた。1時間攪拌した後、NaHCO₃ aqを加え、pHを8とすると黄色沈殿が生成した。沈殿物をろ過により取り出し、乾燥して、目的物であるB-1が0.6g得られた。化合物Ph-NH-

(合成スキーム)



【0089】500mlのナスフラスコに、p-トルエンスルホニルクロリド (0.1モル)、ピリジン (100ml)を入れ、C-3-x (0.1モル)を加え攪拌した。1日放置後、この反応混合物に水300mlを加え、攪拌下でHCl aqをpH<4となるまで加えてpH調整を行い、NaClを加えて結晶を十分に析出させた。析出した結晶をろ過により取り出し、飽和NaCl水で再結晶化して、C-3-yが20g得られた。C-3-yの構造はNMR等により確認した。

【0090】次に、500mlの三つ口フラスコに、C-3-y (0.05モル)、酢酸 (100ml)を入れ、70%HNO₃ aq (0.05モル)を滴下した。室温で1日放置後、飽和NaCl水 (300ml)を加えて攪拌すると結晶が析出した。得られた粗結晶を再度飽和NaCl水で再結晶化して、C-3-zが7g得ら

れた。C-3-zの構造はNMR等により確認した。

【0087】実施例4、化合物C-3の合成へ下記の合成スキームに従い、化合物C-3を合成した。

【0088】

【化19】

れた。C-3-zの構造はNMR等により確認した。【0091】次に、300mlの三つ口フラスコに、還元Fe (0.04モル)、NH₄Cl (0.004モル)、イソプロピルアルコール (100ml)を入れ、90°Cで攪拌した。ここへC-3-z (0.008モル)を水 (10ml)に溶解したものを少しづつ加えた。2時間攪拌した後、反応混合物をセライトを使用してろ過した。得られたろ液にHCl aq (8ml)を加えると結晶が析出した。析出した結晶をろ過により取り出し、C-3-alphaが3.5g得られた。C-3-alphaの構造はNMR等により確認した。

【0092】次に、200mlのビーカーに、C-3-alpha (0.004モル)、水 (30ml)を入れ、氷冷下でNaNO₂ (0.005モル)を水 (6ml)に溶解したものを加えた。1時間攪拌した後、NaHCO₃ aq

qを加えてpHを9とすると、黄色沈殿が生成した。沈殿物をろ過により取り出し、乾燥して、C-3- β が1.0g得られた。C-3- β の構造はNMR等により確認した。

【0093】次に、200mlのナスフラスコに、クロロスルホン酸(0.005モル)、チオニルクロライド(0.002モル)を入れ、氷冷下でC-3- β (0.002モル)を加えると、ただちに反応し、反応混合物が溶液化した。1時間攪拌した後、反応混合物を氷水に投入し、析出した結晶をろ過により取り出し、乾燥してC-3- α が0.7g得られた。C-3- α の構造はN

MR等により確認した。

【0094】次に、100mlのビーカーに、C-3- α (0.001モル)、アセトン(30ml)、p-クレゾール(0.001モル)を入れ、氷冷下でトリエチルアミン(0.001モル)を加えた。1時間攪拌した後、反応混合物に水(0ml)を加えて、結晶を十分に析出させた。析出した結晶をろ過により取り出し、乾燥して目的物であるC-3が0.4g得られた。

【発明の効果】本発明によれば、ヒートモード記録用のポジ型平版印刷用材料に適した新規なジアゾ化合物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チ-コード(参考)
C 07 D 311/58		C 07 D 311/58	4H050
311/68		311/68	
471/04	113	471/04	113
C 07 F 9/53		C 07 F 9/53	
G 03 F 7/016		G 03 F 7/016	

F ターム(参考) 2H025 AC08 AD03 BE00
 4C031 LA10
 4C062 EE09 FF07
 4C065 AA04 AA05 BB09 CC01 DD02
 EE02 HH01 JJ06 KK01 PP03
 4H006 AA01 AB76 AB92 AB93
 4H050 AA01 AB76 AB92 AB93

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

Laid-Open Publication Date: November 28, 2000

Application No. 11-135493

Filing Date: May 17, 1999

Inventor: K. Kunida

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

Title of the Invention

DIAZO COMPOUND

[Abstract]

[Problem to be Solved] To provide a diazo compound useful as a material for a positive type planography, particularly, a material for heat mode recording planography.

[Means for Solving Problem] A diazo compound represented by following general formula (1).

[Chemical Formula 1]



[In general formula (1), Z is an organic group such that a pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z is 14 or less, Q₁ and Q₂ are organic groups, and Q₁ and Q₂ may be bonded to form an aliphatic ring or an aromatic ring.]

[Claims]

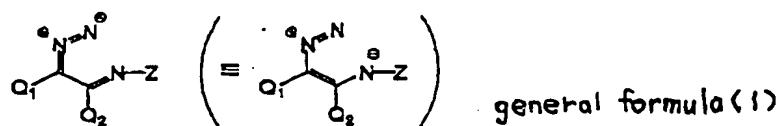
[Claim 1] A diazo compound represented by following general formula (1):

[Chemical Formula 1]

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648



[in general formula (1), Z is an organic group such that a pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z is 14 or less, Q₁ and Q₂ are organic groups, and Q₁ and Q₂ may be bonded to form an aliphatic ring or an aromatic ring.]

[Claim 2] A diazo compound according to claim 1, wherein the organic group Z in the general formula (1) is -SO₂R¹ or -COR² (R¹ is a hydrocarbon group and R² is a hydrocarbon group having electron-withdrawing substituents).

[Claim 3] A diazo compound according to claim 2, wherein the hydrocarbon group R² in the general formula (1) has any electron-withdrawing substituent selected from the group consisting of a halogen atom, sulfonyl substituent, nitro group, cyano group, alkoxy group, and hydroxy group.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a novel diazo compound.

[0002]

[Prior Art and Problems to be Solved by the Invention] Recent years, lasers have been developed remarkably. In particular, high-power and small-size solid lasers and a semiconductor lasers (hereinafter, also referred to as "infrared lasers") emitting infrared radiation of a wavelength from 760 nm to 1200 nm have become readily available. Such infrared lasers are very useful as a recording light source for directly making a printing

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

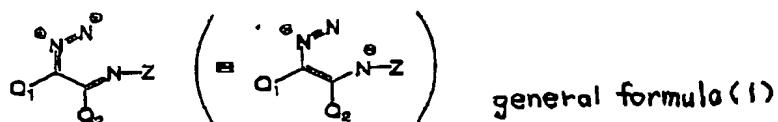
plate with digital data on computer or the like. Thus, there has been an increasing demand for a material used for a high sensitive image recording material, particularly, a material which can be used for an image recording material for a heat mode laser for such an infrared recording light source.

[0003]

[Means for Solving the Problems] The diazo compound according to the present invention is characterized by being represented by following general formula (1).

[0004]

[Chemical Formula 2]



[0005] [In general formula (1), Z is an organic group such that a pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z is 14 or less, Q₁ and Q₂ are organic groups, and Q₁ and Q₂ may be bonded to form an aliphatic ring or an aromatic ring.]

Herein, it is preferable that the organic group Z is -SO₂R¹ or -COR² (R¹ is a hydrocarbon group and R² is a hydrocarbon group having electron-withdrawing substituents). It is further preferable that the hydrocarbon group R² has any electron-withdrawing substituent selected from the group consisting of a halogen atom, sulfonyl substituent, nitro group, cyano group, alkoxy group, and hydroxy group.

[0006]

SHUSAKU YAMAMOTO

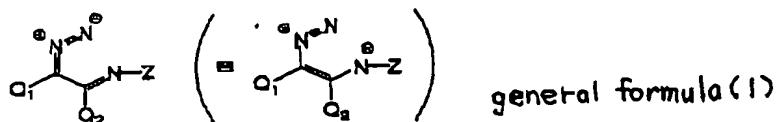
Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[Embodiments of the Invention] The diazo compound according to the present invention is characterized by being represented by following general formula (1).

[0007]

[Chemical Formula 3]



[0008] In general formula (1), Z represents an organic group selected so as to have a pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z of 14 or less in which an amino group of Ph-NH₂-Z is substituted with Z. As long as this condition is satisfied, the organic group Z is not specifically limited. However, -SO₂R¹ or -COR² (R¹ is a hydrocarbon group and R² is a hydrocarbon group having electron-withdrawing substituents) are particularly preferable.

[0009] The hydrocarbon group R¹ of organic group -SO₂R¹ may include a substituent and may include an unsaturated bond. Such a hydrocarbon group may be alkyl, substituted alkyl, aryl, substituted aryl, alkenyl, substituted alkenyl, alkynyl, and substituted alkynyl.

[0010] The alkyl group may be a linear, branched or cyclic alkyl group of from 1 to 20 carbons. Specific examples thereof include methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, octyl group, nonyl group, decyl group, undecyl group, dodecyl group, tridecyl group, hexadecyl group, octadecyl group, eicosyl group, isopropyl group, isobutyl group, s-butyl group, t-butyl group, isopentyl group, neopentyl group, 1-

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

methylbutyl group, isohexyl group, 2-ethylhexyl group, 2-methylhexyl group, cyclohexyl group, cyclopentyl group, and 2-norbonyl group. Among these groups, a linear alkyl group of 1 to 12 carbons, a branched alkyl group of 3 to 12 carbons, and a ring alkyl group of 5 to 10 carbons substituted alkyl carbons are preferable.

[0011] The substituted alkyl group is formed of a substituent and an alkylene group. As the substituent, a monovalent non-metal group except for hydrogen is used. Preferable examples include: a halogen atom (-F, -Br, -Cl, -I), hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, mercapto group, alkylthio group, arylthio group, alkylidithio group, aryldithio group, amino group, N-alkyl amino group, N,N-dialkylamino group, N-aryl amino group, N,N-diaryl amino group, N-alkyl-N-aryl amino group, acyloxy group, carbamoyloxy group, N-alkylcarbamoyloxy group, N-arylcarbamoyloxy group, N,N-dialkylcarbamoyloxy group, N,N-diarylcarbamoyloxy group, N-alkyl-N-arylcarbamoyloxy group, alkylsulfoxy group, arylsulfoxy group, acylthio group, acylamino group, N-alkylacylamino group, N-arylacylamino group;

[0012] ureido group, N' alkylureido group, N',N'dialkylureido group, N'-arylureido group, N',N'-diarylureido group, N'-alkyl-N'-arylureido group, N-alkylureido group, N-arylureido group, N'-alkyl-N-alkylureido group, N'-alkyl-N-arylureido group, N',N'-dialkyl-N-alkylureido group, N',N'-dialkyl-N-arylureido group, N'-aryl-N-alkylureido group, N'-aryl-N-arylureido group, N',N'-diaryl-N-alkylureido group, N',N'-diaryl-N-arylureido group, N'-alkyl-N'-aryl-N-alkylureido group, N'-alkyl-N'-aryl-N-arylureido group, alkoxy carbonylamino group, aryloxycarbonylamino group, N-alkyl-N-alkoxycarbonylamino group, N-alkyl-N-aryloxycarbonylamino group, N-aryl-N-

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

alkoxycarbonylamino group, N-aryl-N-aryloxycarbonylamino group, formyl group, acyl group, carboxy group and conjugated base group thereof (hereinafter, referred to as carboxylate), alkoxycarbonyl group, aryloxycarbonyl group, carbamoyl group, N-alkylcarbamoyl group, N,N-dialkylcarbamoyl group, N-arylcarbamoyl group, N,N-diarylcarbamoyl group, N-alkyl-N-arylcarbamoyl group;

[0013] alkylsulfinyl group, arylsulfinyl group, alkylsulfonyl group, arylsulfonyl group, sulfo group (-SO₃H) and conjugated base group thereof (hereinafter, referred to as sulfonate group), alkoxysulfonyl group, aryloxysulfonyl group, sulfinamoyl group, N-alkylsulfinamoyl group, N,N-dialkylsulfinamoyl group, N-arylsulfinamoyl group, N,N-diarylsulfinamoyl group, N-alkyl-N-arylsulfinamoyl group, sulfamoyl group, N-alkylsulfamoyl group, N,N-dialkylsulfamoyl group, N-arylsulfamoyl group, N,N-diarylsulfamoyl group, N-alkyl-N-arylsulfamoyl group, N-acylsulfamoyl group and conjugated base group thereof, N-alkylsulfonylsulfamoyl group (-SO₂NHSO₂(alkyl)) and conjugated base group thereof, N-arylsulfonylsulfamoyl group (-SO₂NHSO₂(allyl)) and conjugated base group thereof;

[0014] N-alkylsulfonylcarbamoyl group (-CONHSO₂(alkyl)) and the conjugated base group thereof, N-arylsulfonylcarbamoyl group (-CONHSO₂(allyl)) and the conjugated base group thereof, alkoxysilyl group (-Si(Oalkyl)₃), aryloxysilyl group (-Si(Oallyl)₃), hydroxysilyl (-Si(OH)₃) and conjugated base group thereof, phosphono group (-PO₃H₂) and conjugated base group thereof (hereinafter, referred to as phosphonate), dialkylphosphono group (-PO₃(alkyl)₂), diarylphosphono group (-PO₃(aryl)₂), alkylarylphosphono group (-PO₃(alkyl)(aryl)), monoalkylphosphono group (-PO₃H(alkyl)) and conjugated base group thereof (hereinafter, referred to as

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

alkylphosphonate), monoaryl phosphono group (-PO₃H(aryl)) and conjugated base group (hereinafter, referred to as aryl phosphonate group);

[0015] Phosphonoxy group (-OPO₃H₂) and conjugated base group thereof (hereinafter, referred to as phosphonateoxy group), dialkylphosphonoxy group (-OPO₃(alkyl)₂), diarylphosphonoxy group (-OPO₃(aryl)₂), alkylarylphosphonoxy group (-OPO₃(alkyl)(aryl)), monoalkylphosphonoxy group (-OPO₃H(alkyl)) and conjugated base group (hereinafter, referred to as alkylphosphonate group), monoarylphosphonoxy group (-OPO₃H(aryl)) and conjugated base group thereof (hereinafter, referred to as arylphosphonateoxy group), cyano group, nitro group, aryl group, alkenyl group, and alkynyl group.

[0016] Specific examples of alkyl groups in these substituents include the above-described alkyl groups. Specific examples of aryl groups include a phenyl group, biphenyl group, naphthyl group, tolyl group, xylyl group, mesityl group, cumenyl group, fluorophenyl group, chlorophenyl group, bromophenyl group, chloromethylphenyl group, hydroxyphenyl group, methoxyphenyl group, ethoxyphenyl group, phenoxyphenyl group, acetoxyphenyl group, benzoxyloxyphenyl group, methylthiophenyl group, phenylthiophenyl group, methylaminophenyl group, dimethylaminophenyl group, acetylaminophenyl group, carboxyphenyl group, methoxycarbonylphenyl group, ethoxycarbonylphenyl group, phenoxy carbonylphenyl group, N-phenylcarbamoylphenyl group, phenyl group, nitrophenyl group, cianophenyl group, sulfophenyl group, sulfonatephenyl group, phosphonophenyl group, phosphonatephenyl group and the like. Examples of alkenyl groups include a vinyl group, 1-propenyl group, 1-butenyl group, cinnamyl group, and 2-chloro-1-

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

ethenyl group. Examples of alkynyl groups include ethinyl group, 1-propinyl group, 1-butinyl group, trimethylsilylethiinyl group, phenylethiinyl group and the like.

[0017] Among the above substituents, electron-withdrawing substituents such as a halogen atom, nitro group, and carbonyl substituent are preferable.

[0018] As the aryl group, a group in which 1 to 3 benzene rings form a fused ring and a group in which a benzene ring and a 5-member unsaturated ring form a fused ring may be used. Specific examples may include a phenyl group, naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, indenyl group, acenabutenyl group, and fluorenyl group. Among these groups, phenyl group and naphthyl group are more preferable.

[0019] The substituted aryl group is formed of group having a monovalent non-metal group except for hydrogen substituted on a cyclic carbon atom of the aryl group. Examples of preferable substituents include the above mentioned alkyl group, alkyl substituent, and substituents mentioned above as the substituents in the alkyl substituent. Specific examples of the preferable aryl substituent include biphenyl group, tolyl group, xylyl group, mesityl group, cumenyl group, chlorophenyl group, bromophenyl group, fluorophenyl group, chlromethylphenyl group, trifluoromethylphenyl group, hydroxyphenyl group, methoxyphenyl group, methoxyethoxyphenyl group, allyloxyphenyl group, phenoxyphenyl group, methylthiophenyl group, tolylthiophenyl group, phenylthiophenyl group, ethylaminophenyl group, diethylaminophenyl group, morpholinophenyl group, acetyloxyphenyl group, benzyloxyphenyl group, N-cyclohexylcarbamoyloxyphenyl group, N-

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

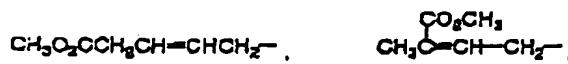
Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

phenylcarbamoyloxyphenyl group, acetylaminophenyl group, N-methylbenzoylaminophenyl group, carboxyphenyl group, methoxycarboxyphenyl group, allyloxycarbonylphenyl group, chlorophenoxy carbonylphenyl group, carbamoylphenyl group, N-methylcarbamoylphenyl group, N,N-dipropylcarbamoylphenyl group, N-(methoxyphenyl)carbamoylphenyl group, N-methyl-N-(sulfophenyl)carbamoylphenyl group, sulfophenyl group, sulfonatephenyl group, sulfamoylphenyl group, N-ethylsulfamoylphenyl group, N,N-dipropylsulfamoylphenyl group, N-tolylsulfamoylphenyl group, N-methyl-N-(phosphonophenyl)sulfamoylphenyl group, phosphonophenyl group, phosphonatephenyl group, diethylphosphonophenyl group, diphenylphosphonophenyl group, methylphosphonophenyl group, methylphosphonatephenyl group, tolylphosphonophenyl group, tolylphosphonatophenyl group, allyl group, 1-propenylmethyl group, 2-butenyl group, 2-methylallylphenyl group, 2-methylpropenylphenyl group, 2-propynylphenyl group, 2-butynylphenyl group, 3-butynylphenyl group and the like.

[0020] The alkenyl group includes a vinyl group, 1-propenyl group, 1-butenyl group, cinnamyl group, 2-chloro-1-ethenyl group and the like. The substituted alkenyl group is a group in which a substituent is substituted for a hydrogen atom of an alkenyl group. As such a substituent, a substituent in the alkyl substituent as mentioned above is used. Preferable alkenyl substituents are as shown below.

[0021]

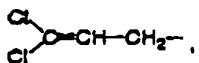
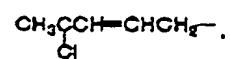
[Chemical formula 4]



SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648



[0022] The alkynyl group includes an ethynyl group, 1-propynyl group, 1-butynyl group, trimethylsilylethynyl group, and phenylethynyl group. The alkynyl substituent is a group in which the substituent is substituted with a hydrogen atom of alkynyl and bound. As such a substituent, a substituent in the alkynyl substituent as mentioned above is used.

[0023] A hydrocarbon group R^2 having electron-withdrawing substituent of an organic group $-\text{COR}^2$ may be substituted and may include unsaturated bonds. Similar to hydrocarbon group R^1 , the hydrocarbon groups may be an alkyl group, aryl group, alkenyl group, and alkynyl group. A group having halogen atom, sulfonyl substituent, nitro group, cyano group, alkoxy group, and hydroxy group as the electron-withdrawing substituent is preferable.

[0024] In general formula (1), Q_1 and Q_2 are organic groups. Q_1 and Q_2 may be the same and may be different. Q_1 and Q_2 may bind to each other to form a ring. Organic groups Q_1 and Q_2 may be a hydrocarbon group, hetero ring group, oxy substituent, thio substituent, amino substituent, carbonyl substituent, sulfinyl substituent, sulfonyl substituent, phosphono substituent, phosphonate substituent, phosphoryl substituent, and cyano group.

[0025] Hydrocarbon groups representing Q_1 and Q_2 may be substituted and may include unsaturated bonds. Similar to hydrocarbon group R^1 , hydrocarbon groups representing Q_1 and Q_2 may be alkyl, substituted alkyl, aryl, substituted aryl,

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

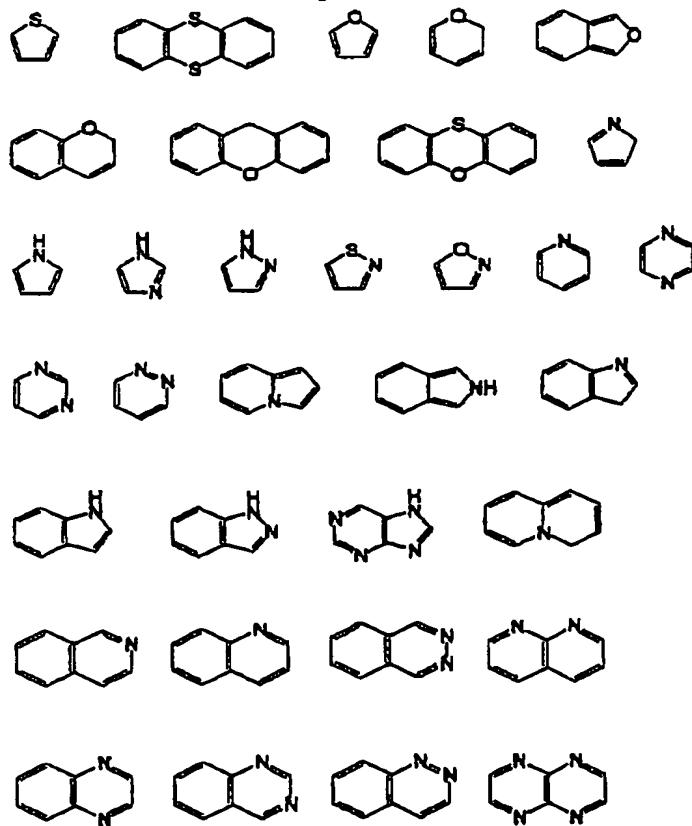
Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

alkenyl, substituted alkenyl, alkynyl, and substituted alkynyl.

[0026] The heterocyclic ring group is a monovalent group obtained by removing one of the hydrogens on a heterocyclic ring, and the substituted heterocyclic ring group is a monovalent group obtained by removing another hydrogen from this monovalent group, and the same substituent as defined above for substituted alkyl is attached. As heterocyclic rings representing Q_1 and Q_2 , the following heterocyclic ring groups are preferable.

[0027]

[Chemical formula 5]



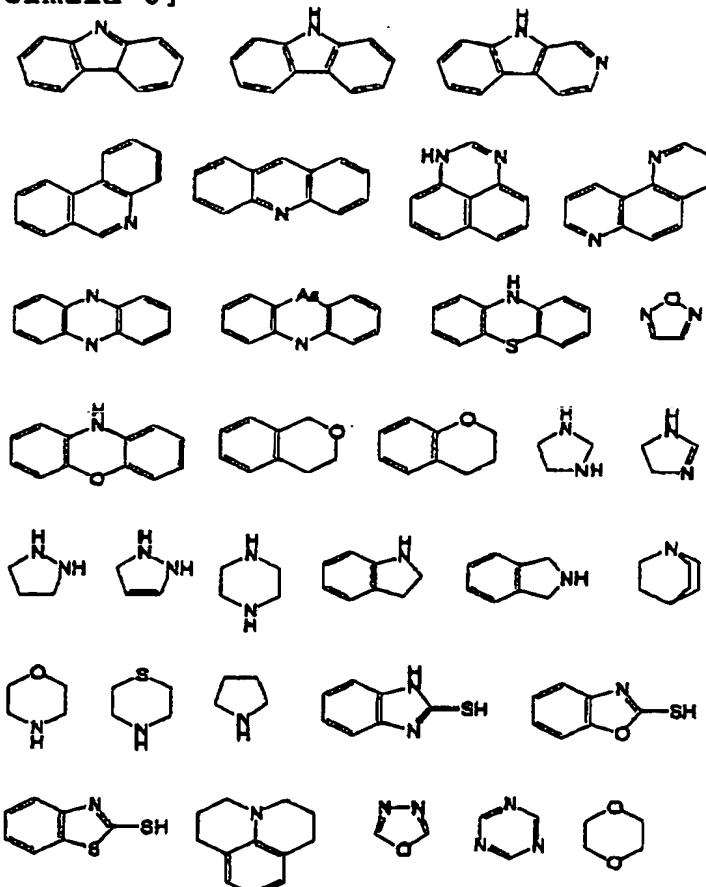
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0028]

[Chemical formula 6]



[0029] As oxy substituents representing Q_1 and Q_2 (R^5O^-), a monovalent non-metal group except for a group where R^5 is a hydrogen can be used. Preferable oxy substituents include an alkoxy group, aryloxy group, acyloxy group, carbamoyloxy group, N-alkylcarbamoyloxy group, N-arylcarbamoyloxy group, N,N-dialkylcarbamoyloxy group, N,N-diarylcarbamoyloxy group, N-alkyl-N-arylcarbamoyloxy group, alkylsulfoxy group, arylsulfoxy group, phosphonoxy group, and phosphonateoxy group. Alkyl group and aryl group in these groups can be one of the groups shown above as alkyl group, alkyl substituent, aryl group, and aryl substituent. An acyl

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

group (R^6CO-) in acyloxy group may be a group where R^6 is alkyl group, alkyl substituent, aryl group, and aryl substituent as mentioned above. Among these substituents, alkoxy group, aryloxy group, acyloxy group, and arylsulfonyl group are more preferable. Specific examples of the preferable oxy substituents include methoxy group, ethoxy group, propyloxy group, isopropyloxy group, butyloxy group, pentyloxy group, hexyloxy group, dodecyl group, benzyloxy group, allyloxy group, phenetyloxy group, carboxyethoxy group, methoxycarbonylethoxy group, ethoxycarbonylethoxy group, methoxyethoxy group, phenoxyethoxy group, methoxyethoxyethoxy group, ethoxyethoxyethoxy group, morpholinoethoxy group, morpholinopropyloxy group, aryloxyethoxyethoxy group, phenoxy group, tolyloxy group, xylyloxy group, mesityloxy group, cumenyloxy group, methoxyphenyloxy group, ethoxyphenyloxy group, chlorophenyloxy group, bromophenyloxy group, acetyloxy group, benzyloxy group, naphthyloxy group, phenylsulfonyloxy group, phosphonoxy group, phosphonateoxy group and the like.

[0030] As thio substituents representing Q_1 and Q_2 (R^7S-), a monovalent non-metal group except for a group where R^7 is a hydrogen can be used. Preferable thio substituents include alkylthio group, arylthio group, alkylidithio group, aryldithio group, and acylthio group. Alkyl group and aryl group in these groups can be one of the groups shown above as alkyl group, alkyl substituent, aryl group, and aryl substituent. R^6 in an acyl group (R^6CO-) in acylthio group is as mentioned above. Among these groups, alkylthio group, and arylthio group are more preferable. Specific examples of the preferable oxy substituents include methylthio group, ethylthio group, phenylthio group, ethoxyethylthio group, carboxyethylthio group, methoxycarbonylthio group and the like.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0031] As amino substituents representing Q_1 and Q_2 (R^6NH- , (R^9) (R^{10}) $N-$), a monovalent non-metal atom group except for a group where R^6 , R^9 , or R^{10} is a hydrogen can be used. Preferable examples of amino substituents include N -alkylamino group, N,N -dialkylamino group, N -aryl amino group, N,N -diaryl amino group, N -alkyl- N -aryl amino group, acylamino group, N -alkylacylamino group, N -arylacylamino group, ureido group, N' -alkylureido group, N',N' -dialkylureido, N' -arylureido group, N',N' -diarylureido group, N' -alkyl- N -arylureido group, N' -alkyl- N -alkylureido group, N',N' -dialkyl- N -alkylureido group, N' -aryl- N -alkylureido group, N' -aryl- N -arylureido group, N',N' -diaryl- N -alkylureido group, N' -alkyl- N' -aryl- N -alkylureido group, N' -alkyl- N' -aryl- N -arylureido group, N -alkoxycarbonylamino group, aryloxycarbonylamino group, N -alkyl- N -alkoxycarbonylamino group, and N -alkyl- N -aryloxycarbonylamino group, N -aryl- N -alkoxycarbonylamino group, and N -aryl- N -aryloxycarbonylamino group. Alkyl group and aryl group in these groups can be one of the alkyl, substituted alkyl, aryl, and substituted aryl groups shown above. R^6 in an acyl group (R^6CO-) in acylamino group, N -alkylacylamino group and N -arylacylamino group is as mentioned above. Among these groups, N -alkylamino group, N,N -dialkylamino group, N -aryl amino group and acylamino group are more preferable. Specific examples of the preferable amino substituents include methylamino group, ethylamino group, diethylamino, monopholino group, piperidino group, pyrrolidino group, phenylamino group, benzoylamino group, acetylamino group and the like.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0032] As carbonyl substituents representing Q₁ and Q₂ (R¹¹-CO-), a group where R¹¹ is a monovalent non-metal atom group can be used. Preferable examples of carbonyl substituents include a formyl group, acyl group, carboxy group, alkoxy carbonyl group, aryloxycarbonyl group, carbamoyl group, N-alkylcarbamoyl group, N,N-dialkylcarbamoyl group, N-arylcarbamoyl group, N,N-diarylcarbamoyl group, and N-alkyl-N-arylcarbamoyl group. The alkyl group and aryl group in these groups can be one of the alkyl, substituted alkyl, aryl, and substituted aryl groups shown above. Among these groups, formyl group, acyl group, carboxy group, alkoxy carbonyl group, aryloxycarbonyl group, carbamoyl group, N-arylcarbamoyl group, N,N-dialkylcarbamoyl group, and N-arylcarbamoyl group are more preferable. Furthermore, formyl group, acyl group, alkoxy carbonyl group and aryloxycarbonyl group are further preferable. Specific examples of the substituents include formyl group, acetyl group, benzoyl group, carboxy group, methoxycarbonyl group, allyloxycarbonyl group, N-methylcarbamoyl group, N-phenyl carbamoyl group, N,N-diethylcarbamoyl group, morpholinocarbonyl group and the like.

[0033] As sulfinyl substituents representing Q₁ and Q₂ (R¹²-SO-), a group where R¹² is a monovalent non-metal atom group can be used. Preferable examples include alkynylsulfinyl group, arylsulfinyl group, sulfinamoyl group, N-alkylsulfinamoyl group, N,N-dialkylsulfinamoyl group, N-arylsulfinamoyl group, N,N-diaryl sulfinamoyl group, and N-alkyl-N-arylsulfinamoyl group. Alkyl group and aryl group in these groups can be one of the alkyl, substituted alkyl, aryl, and substituted aryl groups shown above. Among these groups, alkylsulfinyl group and arylsulfinyl group are more preferable. Specific examples of the substituted sulfinyl

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

include hexylsulfinyl group, benzylsulfinyl group, tolylsulfinyl group and the like.

[0034] As substituted sulfonyl representing Q₁ and Q₂ (R¹³-SO₂-), a group where R¹³ is a monovalent non-metal atom group can be used. More preferable examples include an alkylsulfonyl group and arylsulfonyl group. Alkyl group and aryl group in these groups can be one of the alkyl, substituted alkyl, aryl, and substituted aryl groups shown above. Specific examples of the sulfonyl substituents include a butylsulfonyl group, chlorophenylsulfonyl group and the like.

[0035] The substituted phosphono refers to a group where one or two hydroxyl groups on the phosphono group are substituted with other organic oxo groups. Preferable examples of the substituted phosphono representing Q₁ and Q₂ include the above-mentioned dialkylphosphono group, diarylphosphono group, alkylarylphosphono group, monoalkylphosphono group, and monoarylphosphono group. Among these groups, dialkylphosphono group and diarylphosphono group are more preferable. Such specific examples include diethylphosphono group, dibutylphosphono group, diphenylphosphono group and the like.

[0036] The substituted phosphonate is a conjugated base anion group of an above-mentioned substituted phosphono group in which only one hydroxyl group is substituted with an organic oxo group. Specific examples include conjugated base of monoalkylphosphono group (-PO₂H(alkyl)) or monoarylphosphono group (-PO₂H(aryl)). Usually, a usage with counter cation is preferable. Such counter cations includes cations which are generally known, i.e., various oniums (such as ammonium, sulfonium, phosphonium, iodonium,

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

azinium and the like) and metal ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^2 and the like).

[0037] The phosphoryl substituents representing Q_1 and Q_2 include diphenylphosphoryl groups.

[0038] As organic groups representing Q_1 and Q_2 , hydrocarbon group, carbonyl substituent, phosphoryl substituent are preferable. It is preferable that the hydrocarbon group includes a hetero atom.

[0039] It is further preferable that organic groups Q_1 and Q_2 bind to each other to form an aliphatic ring or aromatic ring. In view of conjugate stabilization, it is more preferable that an aromatic ring such as a benzene ring, naphthalene ring, or anthracene ring is formed. The ring may include further substituent. The substituent may be one of the substituents shown as the substituent on the alkyl substituent mentioned above. Further, some of carbons forming a ring may be substituted with hetero atoms (oxygen atoms, sulfur atoms, nitrogen atoms and the like). Still further, a portion of the aliphatic ring may form a portion of the aromatic ring.

[0040] Furthermore, organic groups Q_1 and Q_2 may be further substituted with residues of general formula (1).

[0041] Specific examples of a diazo compound represented by general formula (1) are shown below.

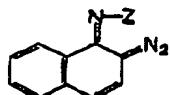
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0042]

[Table 1]



Compound No.	Z	Compound No.	Z
A-1		A-15	
A-2		A-16	
A-3		A-17	
A-4		A-18	
A-6		A-19	
A-5		A-20	
A-7		A-21	
A-8		A-22	
A-9			
A-10			
A-11			
A-12			
A-13			
A-14			

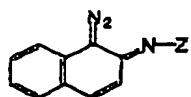
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0043]

[Table 2]



Compound No.	Z
B-1	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
B-2	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})_4$
B-3	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
B-4	$-\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9$
B-5	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$
B-6	$-\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$
B-7	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$
B-8	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
B-9	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
B-10	$-\text{COCF}_3$
B-11	$-\text{COCCl}_3$
B-12	$-\text{COCBr}_3$
B-13	$-\text{COC}_6\text{H}_2(\text{F})_4$
B-14	$-\text{COCH}_2\text{CN}$

Compound No.	Z
B-15	$-\text{COCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
B-16	$-\text{COC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$
B-17	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$
B-18	$-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CN}$
B-19	$-\text{COC}_4\text{H}_8\text{Cl}$
B-20	$-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
B-21	$-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
B-22	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

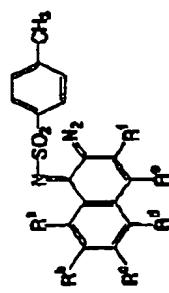
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0044]

[Table 3]



Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
C-1	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
C-2	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H
C-3	H	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H
C-4	H	H	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H
C-5	H	H	H	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H
C-6	H	H	H	H	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H
C-7	H	H	H	H	H	H	H	-SO ₃ C ₆ H ₄ -CH ₃	H

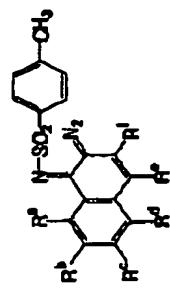
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0045]

[Table 4]



Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
C-8	H	H	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H
C-9	H	H	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H
C-10	H	Cl	H	H	-SC ₁₂ H ₂₅ (n)	H	H
C-11	H	H	H	H	-SC ₁₂ H ₂₅ (n)	H	H
C-12	-COCH ₃	H	H	H	-NO ₂	H	H
C-13	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	-CO-C ₆ H ₅	H	H
C-14	H	H	H	H	-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
C-15	H	H	H	H	-COMI-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H
C-18	H	H	H	H	-COMI-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H

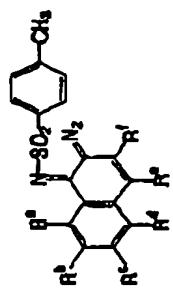
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0046]

[Table 5]



R ¹	H			H	H
R ²	Br	H	H	H	H
R ³		H	H		
R ⁴	H			H	H
C-17	H	H	H	H	H
C-18		H		H	
C-19		H		H	
C-20		H		H	
C-21		Br			

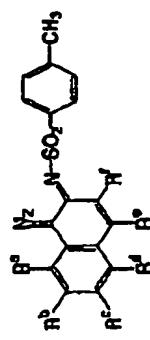
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0047]

[Table 6]



Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴					
D-1	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
D-2	H	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H
D-3	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-4	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-5	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
D-6	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H	H
D-7	H	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	H	H	H	H	H	H	H

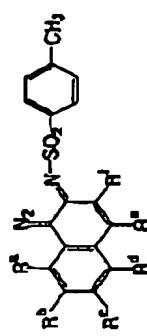
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0048]

[Table 7]



Compound	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹
D-8	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-9	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-10	H	H	C	H	H	H	H	H	H	H	H
D-11	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-12	-COCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-13	-SO ₂ Ph	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-14	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-15	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
D-16	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

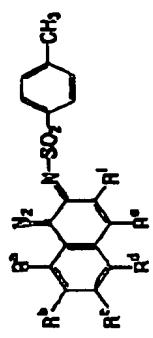
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0049]

[Table 8]



番号	R'		R"		R'		R"		R'		R"		
	H	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
D-17	H			H		H		H		H		H	
D-18	H		H	H		H		H		H		H	
D-19	H		H	H		H		H		H		H	
D-20	H		H	H		H		H		H		H	
D-21													Br

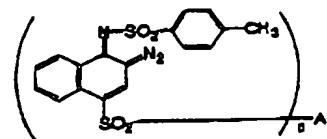
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0050]

[Table 9]



	n	A
E-1	2	-O--
E-2	2	-O--
E-3	2	-O--
E-4	2	-O--
E-5	2	-O--
E-6	2	-O--
E-7	2	-O--
E-8	2	-O--
E-9	2	-O--
E-10	2	-O--

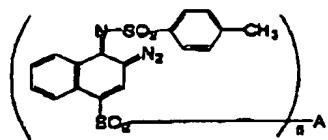
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0051]

[Table 10]



	<i>n</i>	A
E-11	2	
E-12	2	
E-13	2	
E-14	3	
E-15	3	
E-16	3	

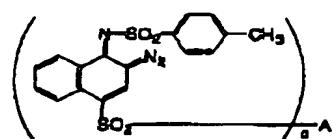
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0052]

[Table 11]



	n	A
E-17	4	
E-18	6	
E-19	$1 \leq n = 2m$ (This group can be partially substituted)	 $m = 5 \sim 10$
E-20	$1 \leq n = m$ (This group can be partially substituted)	 $m = 10 \sim 50$

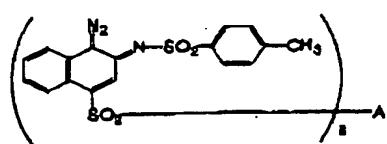
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0053]

[Table 12]



	<i>n</i>	A
F-1	2	-O-C6H4-O-
F-2	2	-O-C6H4-C6H4-O-
F-3	2	-O-C6H4-C6H4-C6H4-O-
F-4	2	-O-C6H4-C(=O)-C6H4-O-
F-5	2	-O-C6H4-C(CH3)(C6H4)-C6H4-O-
F-6	2	
F-7	2	-O-C6H4-S(=O)(=O)-CH2-CH2-S(=O)(=O)-C6H4-O-
F-8	2	-O-C6H4-COO-CH2-CH2-COO-C6H4-O-
F-9	2	-O-C6H4-C(=O)NH-CH2-CH2-NHCO-C6H4-O-
F-10	2	-O-C6H4-NHCO-CH2-CH2-C(=O)NH-C6H4-O-

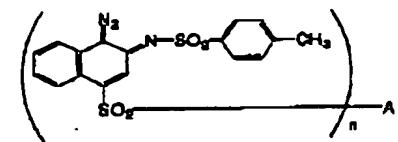
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0054]

[Table 13]



	n	A
F-11	2	
F-12	2	
F-13	2	
F-14	3	
F-16	3	
F-16	3	

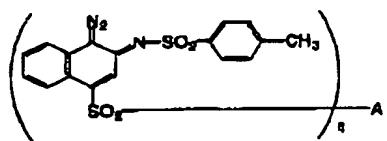
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0055]

[Table 14]



	<i>n</i>	A
F-17	4	
F-18	6	
F-19	$1 \leq n = 2m$ (This group can be partially substituted)	
F-20	$1 \leq n = m$ (This group can be partially substituted)	

SHUSAKU YAMAMOTO

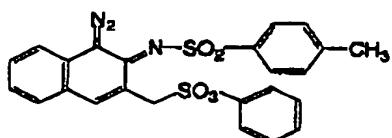
Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

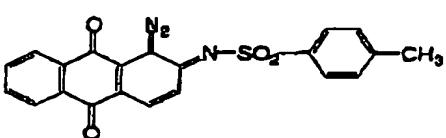
[0056]

[Chemical Formula 7]

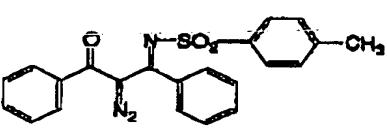
(G-1)



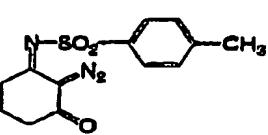
(G-2)



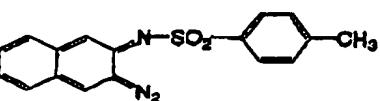
(G-3)



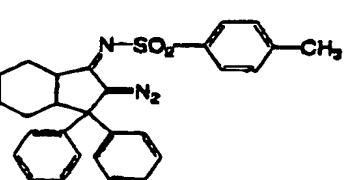
(G-4)



(G-5)



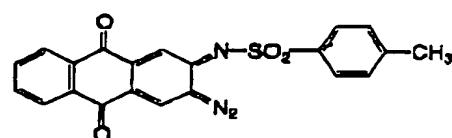
(G-6)



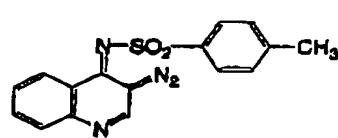
[0057]

[Chemical Formula 8]

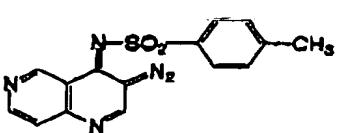
(G-7)



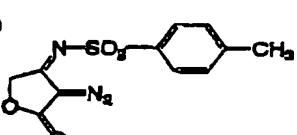
(G-8)



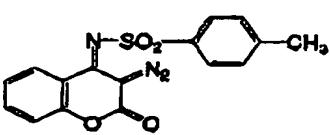
(G-9)



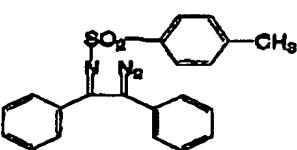
(G-10)



(G-11)



(G-12)



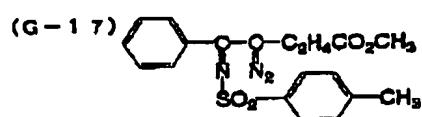
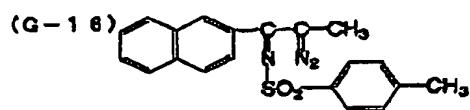
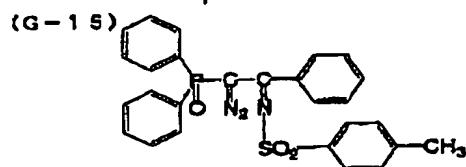
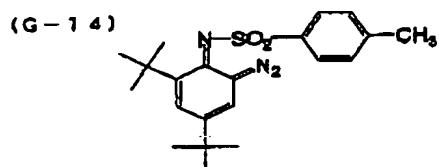
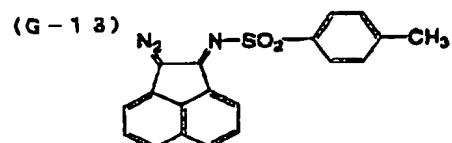
SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

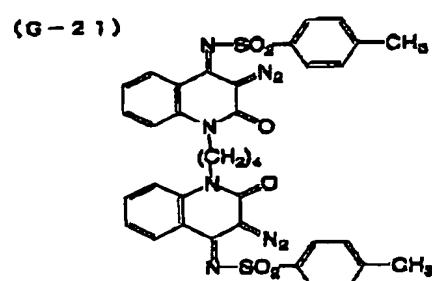
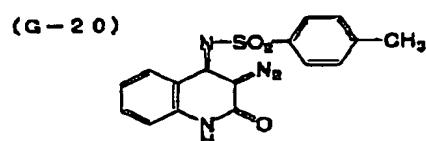
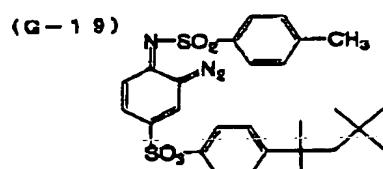
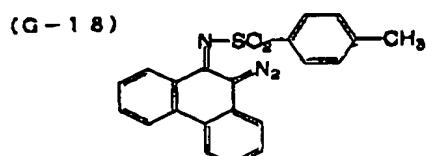
[0058]

[Chemical Formula 9]



[0059]

[Chemical Formula 10]



SHUSAKU YAMAMOTO

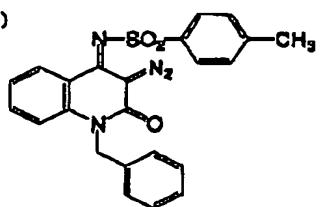
Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

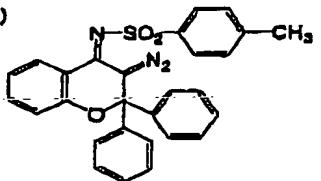
[0060]

[Chemical Formula 11]

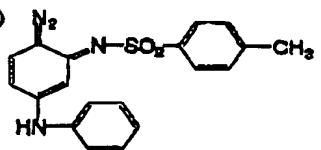
(G-22)



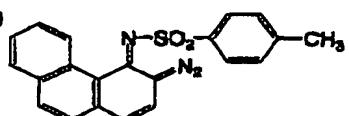
(G-23)



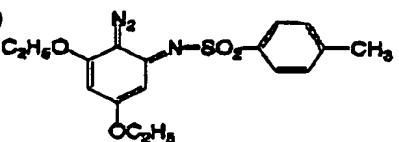
(G-24)



(G-25)



(G-26)



SHUSAKU YAMAMOTO

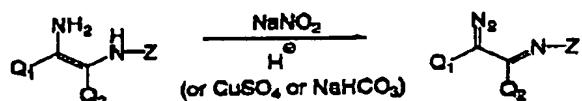
Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0061] General synthesis of these diazo compounds is shown by the following schemes.

[0062]

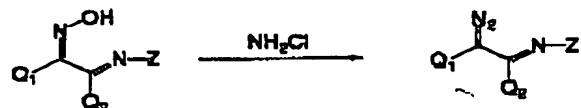
[Chemical formula 12]



(Scheme 1) A method through diazotization of corresponding amine

[0063]

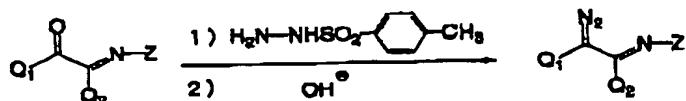
[Chemical formula 13]



(Scheme 2) A method based on Forester reaction of corresponding oxime

[0064]

[Chemical formula 14]



(Scheme 3) A method based on Bamford-Stevens reaction of corresponding ketone

[0065] Among these methods, a method of scheme 1 is the most-widely used method. The above methods are described in detail in "The Chemistry of functional groups-The Chemistry of diazonium and diazo groups PART 1 and PART 2", SAULPATAI,

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

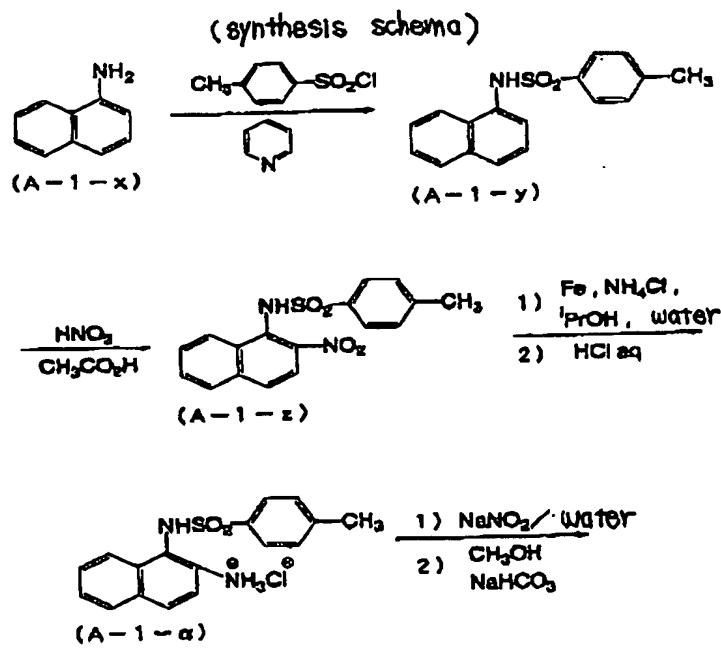
JOHN WILEY & SONS, 1978, particularly in chapters 14, 15 and 17. The diazo compound of the present invention can be used for a material for positive type planography, particularly, it is suitable for a material for positive type planography for a heat mode recording with a low amount of water.

[Example] Hereinafter, the present invention will be described with reference to examples. However, the present invention is not limited by these examples.

[0066] (Example 1 Synthesis of compound A-1) Compound A-1 was synthesized in accordance with the following synthesis scheme.

[0067]

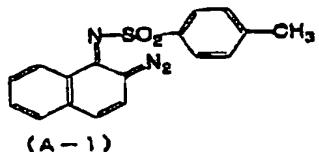
[Chemical formula 15]



SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648



[0068] P-tosyl chloride (0.1 mol) and pyridine (100 ml) were placed in a 500-ml pear-shaped flask. α -naphthylamine A-1-x (0.1 mol) was added thereto and stirred. By adding α -naphthylamine A-1-x, the reactant mixture turned red and heat generation was observed 30 minutes after addition. After the reactant mixture was stood to cool, crystals were precipitated and the color of the reactant mixture changed into orange. After 2 hours stirring, 300 ml of water was added to the reactant mixture, then aqueous HCl was added while being stirred so that pH value became less than 5, and thus, pH adjustment was performed. Crystals were sufficiently precipitated. The precipitated crystals were removed by filtration and washed with aqueous HCl. Then, the crystals were recrystallized from 500 ml of methanol. Thus, 23 g of A-1-y was obtained. The structure of A-1-y was confirmed by NMR and the like.

[0069] Next, A-1-y (0.07 mol) and acetic acid (100 ml) were placed in a 500-ml three neck flask. Then, 70% aqueous HNO_3 (0.07 mol) was dropped thereinto. The color of the reactant mixture turned into yellow. The reactant mixture was left at room temperature for 1 day. Then, water (300 ml) and HCl (10 ml) were added, and the mixture was stirred. Crystals were precipitated. The precipitated crystals were filtered. The obtained crude crystals were recrystallized from acetic acid and further recrystallized from methanol. Thus, 1 g of A-1-z was obtained. The structure of A-1-z was confirmed by NMR and the like.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

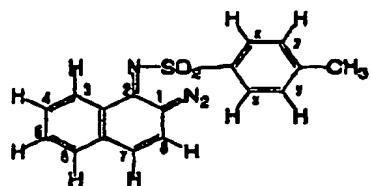
[0070] Then, reduced Fe (0.012 mol), NH₄Cl (0.001 mol) and water (0.5 ml) were placed in a 100-ml three neck flask. The mixture was stirred at 90°C. A solution of A-1-z (0.002 mol) dissolved in isopropyl alcohol (30 ml) was dropped thereto. The mixture was stirred for 2 hours and then the reactant was filtered using celite. The obtained filtrate was provided with aqueous HCl (2 ml) and condensed under reduced pressure. Thus, 0.69 g of white powder of A-1- α was obtained. The structure of A-1- α was confirmed by NMR and the like.

[0071] Next, A-1- α (0.002 mol) and methanol (30 ml) were placed in a 100-ml beaker. In an ice bath, a solution of NaNO₂ (0.0025 mol) dissolved in water (3 ml) was added thereto, and a red-colored precipitate was generated (pH value at that moment was 4). After 1 hour stirring, aqueous NaHCO₃ was added so that pH value became 8, and a yellow-colored precipitate was generated. The precipitate was removed by filtration, and dried. Thus, 0.6 g of a target diazo compound A-1 was obtained. The structure thereof was confirmed by NMR or the like. Identification data of diazo compound A-1 is described below.

[0072] ¹HNMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.40 ppm (s, 3H, CH₃), 7.30 ppm (d, 2H, J=11.0 Hz, ArH(y)), 7.33 ppm (m, 1H, ArH(4)), 7.44 ppm (m, 1H, ArH(5)), 7.68 ppm (m, 3H, ArH(3), ArH(6), ArH(7)), 7.78 ppm (d, 2H, J=11.0 Hz, ArH(x)), 8.62 ppm (d, 1H, J=8.7 Hz, ArH(8))

[0073]

[Chemical formula 16]



SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0074] IR spectrum (KBr transmission method): ν (C=N⁺- N⁻) = 2120 cm^{-1}

UV spectrum (CHCl₃ solution): $\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$

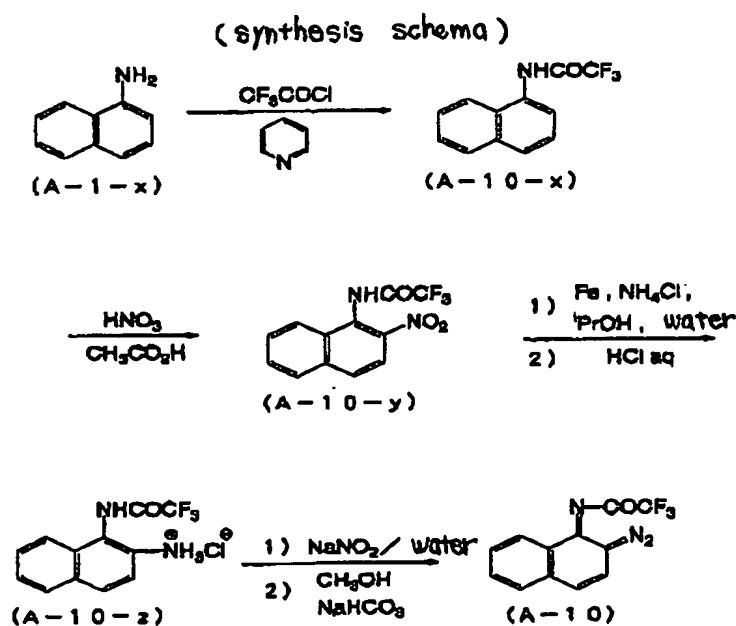
Melting point (decomposition point): 158°C

A pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z was 12-13.

[0075] (Example 2 Synthesis of compound A-10) Compound A-10 was synthesized in accordance with the following synthesis scheme.

[0076]

[Chemical formula 17]



[0077] Trifluoroacetic acid chloride (0.1 mol) and pyridine (100 ml) were placed in a 500-ml pear-shaped flask. α -naphthylamine A-1-x (0.1 mol) was added thereto and stirred.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

After 2 hours stirring, 300 ml of water was added to the reactant mixture, then aqueous HCl was added while being stirred so that pH value became less than 5, and thus pH adjustment was performed. Crystals were sufficiently precipitated. The precipitated crystals were removed by filtration and washed with aqueous HCl. Then, the crystals were recrystallized from 500 ml of methanol. Thus, 17 g of A-10-x was obtained. The structure of A-10-x was confirmed by NMR and the like.

[0078] Next, A-10-x (0.07 mol) and acetic acid (100 ml) were placed in a 500-ml three neck flask. Then, 70% aqueous HNO₃ (0.07 mol) was dropped thereinto. The reactant mixture was left at room temperature for 1 day. Then, water (300 ml) and HCl (10 ml) were added, and the mixture was stirred. Crystals were precipitated. Precipitated crystals were filtered. The obtained crude crystals were separated by silica gel chromatography (ethyl acetate/hexane = 25/75) and condensed under reduced pressure. Thus, 5 g of A-10-y was obtained. The structure of A-10-y was confirmed by NMR and the like.

[0079] Then, in a 300-ml three neck flask, reduced Fe (0.04 mol), NH₄Cl (0.004 mol) and water (2 ml) were placed. The mixture was stirred at 90°C. A solution of A-10-y (0.008 mol) dissolved in isopropyl alcohol (100 ml) was dropped thereinto. The mixture was stirred for 2 hours and then the reactant was filtered using celite. The obtained filtrate was provided with aqueous HCl (8 ml) and condensed under reduced pressure. Thus, 2.1 g of white powder of A-10-z was obtained. The structure of A-10-z was confirmed by NMR and the like.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

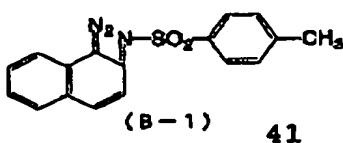
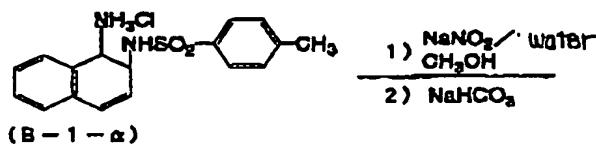
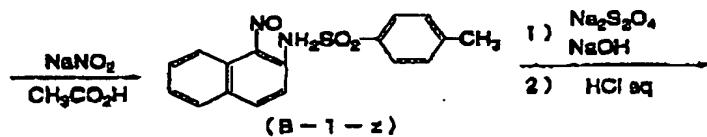
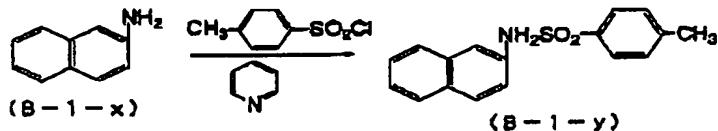
[0080] Next, A-10-z (0.002 mol) and methanol (30 ml) were placed in a 100-ml beaker. In an ice bath, a solution of NaNO₂ (0.0025 mol) dissolved in water (3 ml) was added thereto. After 1 hour stirring, aqueous NaHCO₃ was added so that pH value became 9, and a yellow-color precipitate was generated. The precipitate was removed by filtration, and dried. Thus, 0.5 g of a target diazo compound A-10 was obtained. A pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z was 13-14.

[0081] (Example 3 Synthesis of compound B-1) Compound B-1 was synthesized in accordance with the following synthesis scheme.

[0082]

[Chemical formula 18]

(synthesis schema)



SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0083] *P*-toluenesulfonylchloride (0.1 mol) and pyridine (100 ml) were placed in a 500-ml pear-shaped flask. β -naphthylamine B-1-x (0.1 mol) was added thereto and stirred. After 2 hours stirring, 300 ml of water was added to the reactant mixture, then aqueous HCl was added while being stirred so that pH value became less than 5, and thus pH adjustment was performed. Crystals were sufficiently precipitated. The precipitated crystals were removed by filtration and washed with aqueous HCl. Then, the crystals were recrystallized from methanol. Thus, 18 g of B-1-y was obtained. The structure of B-1-y was confirmed by NMR and the like.

[0084] Next, B-1-y (0.05 mol) and acetic acid (100 ml) were placed in a 500-ml beaker. NaNO_2 (0.06 mol) was added thereto. After 3 hours stirring, 300 ml of water was added to precipitate crystals. Precipitated crystals were removed by filtration, and then recrystallized with methanol. Thus, 8 g of B-1-z was obtained. The structure of B-1-z was confirmed by NMR and the like.

[0085] Next, B-1-z (0.02 mol), NaOH (0.04 mol) and water (200 ml) were placed in a 500-ml beaker and stirred. The reactant mixture was provided with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0.04 mol) and stirred for 3 hours. The precipitated crystals were removed by filtration. The obtained crude crystals were washed with water and then dissolved in acetone. aqueous HCl (3 ml) was added thereto, and crystals were precipitated again. Ethyl acetate was further added to sufficiently precipitate crystals. The precipitated crystals were removed by filtration and washed with ethyl acetate. Thus, 6 g of B-1-a was obtained. The structure of B-1-a was confirmed by NMR or the like.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

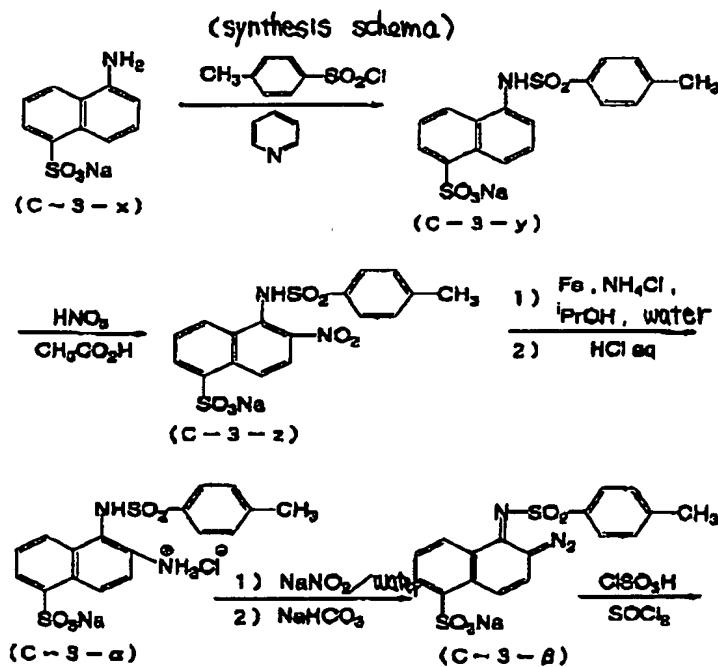
Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648

[0086] Then, in a 100-ml beaker, B-1-a (0.002 mol) and methanol (30 ml) were placed. In an ice bath, a solution of NaNO₂ (0.0025 mol) dissolved in water (3 ml) was added thereto. After 1 hour stirring, aqueous NaHCO₃ was added so as that pH value became 8, and a yellow-color precipitation was generated. The precipitation was removed by filtration, and dried. Thus, 0.6 g of a target B-1 was obtained. A pKa of the dissociation of H from Ph-NH-Z was 12-13.

[0087] (Example 4 Synthesis of compound C-3) Compound C-3 was synthesized in accordance with the following synthesis scheme.

[0088]

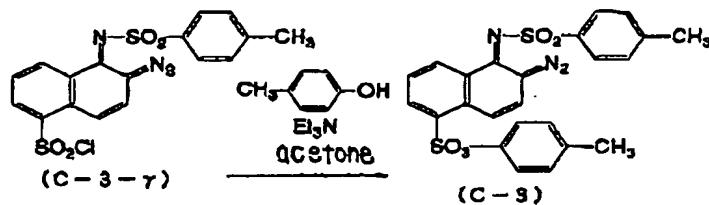
[Chemical formula 19]



SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648



[0089] *P*-toluenesulfonylchloride (0.1 mol), pyridine (100 ml) and C-3-x (0.1 mol) were placed in a 500-ml pear-shaped flask and stirred. After being left for 1 day, 300 ml of water was added to the reactant mixture, then aqueous HCl was added while being stirred so that pH value was less than 5, and thus pH adjustment was performed. NaCl was added and crystals were sufficiently precipitated. The precipitated crystals were removed by filtration. Then, the crystals were recrystallized from saturated NaCl solution. Thus, 20 g of C-3-y was obtained. The structure of C-3-y was confirmed by NMR and the like.

[0090] Next, C-3-y (0.07 mol) and acetic acid (100 ml) were placed in a 500-ml three neck flask. Then, 70% HNO₃aq (0.05 mol) was dropped thereinto. The mixture was left at room temperature for 1 day. Then, the mixture was provided with saturated NaCl solution (300 ml) and stirred to precipitate crystals. The obtained crude crystals were recrystallized from saturated NaCl solution. Thus, 7 g of C-3-z was obtained. The structure of C-3-z was confirmed by NMR and the like.

[0091] Then, reduced Fe (0.04 mol), NH₄Cl (0.004 mol) and isopropyl alcohol (100 ml) were placed in a 300-ml three neck flask. The mixture was stirred at 90°C. A solution of C-3-z (0.008 mol) dissolved in water (10 ml) was added thereto little by little. The mixture was stirred for 2

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Op n Publication No. 2000-327648

hours and then the reactant was filtered using celite. The obtained filtrate was provided with aqueous HCl (8 ml) and crystals were precipitated. The precipitated crystals were removed by filtration. Thus, 3.5 g of C-3- α was obtained. The structure of C-3- α was confirmed by NMR and the like.

[0092] Then, C-3- α (0.004 mol) and water (30 ml) were placed in a 200-ml beaker. Under ice cooling, a solution of NaNO₂ (0.005 mol) dissolved in water (6 ml) was added thereto. After 1 hour stirring, aqueous NaHCO₃ was added so that pH value became 9, and a yellow-colored precipitate was generated. The precipitate was removed by filtration, and dried. Thus, 1.0 g of C-3- β was obtained. The structure of C-3- β was confirmed by NMR and the like.

[0093] Next, chlorosulfonic acid (0.005 mol) and thionylchloride (0.002 mol) were poured in a 200-ml pear-shaped flask. Under ice cooling, C-3- β (0.002 mol) was added thereto and reaction occurred immediately to bring reactant mixture into solution. After 1 hour stirring, the reactant mixture was placed into ice water. The precipitated crystals were removed by filtration, and dried. Thus, 0.7 g of C-3- γ was obtained. The structure of C-3- γ was confirmed by NMR or the like.

[0094] Next, in a 100-ml beaker, C-3- γ (0.001 mol), acetone (30 ml), and p- cresol (0.001 mol) were placed. Under ice cooling, triethylamine (0.001 mol) was added thereto. After 1 hour stirring, 50 ml of water was added to the reactant mixture, and crystals were sufficiently precipitated. The precipitated crystals were removed by filtration, and dried to obtain 0.4 g of target C-3.

SHUSAKU YAMAMOTO**Your Ref.: CD01351****Japanese Laid-Open Publication No. 2000-327648**

[Effect of the Invention] According to the present invention, novel diazo compounds suitable for a material for a positive type planography for heat-mode recording can be provided.